

Mastergradsoppgave i kjemi

Heidi Bratlie Ottesen

**YBaCo₄O₇-type oksider
som oksygenlagrings-
materiale**

Omfang: 60 studiepoeng

KJEMISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

10. august / 2011



Forord

Denne oppgaven er en del av en mastergradsstudie i kjemi innen retningen uorganisk materialkjemi. Arbeidet ble utført ved forskningsgruppen for funksjonelle uorganiske materialer ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo, fra september 2009 til august 2011.

Jeg vil gjerne takke veileder Hiroshi Okamoto for den beste, mest detaljerte og lærerike introduksjonen til fagområdet jeg kunne fått og for alltid ha tålmodighet med mine ”spøsmaal”. Jeg vil også rette en stor takk til Helmer Fjellvåg for all den ekstra veiledningen jeg fikk etter at Hiroshi flyttet hjem til Japan. Jeg har hatt stor utbytte av våre diskusjoner. Jeg vil også gjerne takke alle på gruppa som har hjulpet meg med arbeidet med oppgaven. Spesielt vil jeg takke Laurent Jantsky og Jayakumar Karthikeyan som har stilt opp ekstra ofte.

Anders Pettersen har vært til stor hjelp og støtte, og alltid stått klar med middag eller en klem. Og sist men ikke minst ønsker jeg generelt å takke Studentorchesteret Biørneblæs for generelt mye lek og moro og sang og musikk.

Heidi Bratlie Ottesen

(Universitet i Oslo august 2011)

Sammendrag

Dette arbeidet har hatt til hensikt å studere oksygenabsorpsjonsegenskapene til YBaCo_4O_7 -systemet, og hvordan dette kan anvendes som et oksygenlagringsmateriale. Det ble primært fokusert på hvordan kjemisk substitusjon for kobolt i YBaCo_4O_7 med jern og sink påvirker denne egenskapen.

Fasene som ble syntetisert er på formen $\text{YBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ der $\text{M}=\text{Zn}$ og Fe . Substitusjonene ble utført slik at det ble dannet faser med $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5$ og 2.0 for jern og $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ og 3.0 for sink. Det ble forsøkt å syntetisere jernfaser i luft, evakuerte ampuller og i nitrogenatmosfære. I luft ble det oppnådd vellykket syntese av jernfaser hvor $x \leq 1.0$. Faser der $x > 1.0$ måtte syntetiseres i nitrogenatmosfære. Det ble ikke oppnådd ønsket fase ved syntese i evakuerte ampuller. Sinkfasene ble syntetisert i luft, men utfelling av sinkoksid resulterte i urenheter.

Renheten av prøvene ble bestemt med røntgendiffraksjon og enhetcelleparametrene ble forfinet ved Le Bail-metoden. Oksygenabsorpsjon ble studert ved termogravimetrisk analyse og ved *in situ* synkrotrondiffraksjon. Disse målingene indikerer at prøvene undergår en strukturell endring ved slik absorpsjon. Termogravimetriske analyser viste at absorpsjonsprosessen er reversibel i de faser absorpsjon forekommer. På grunnlag av disse resultatene har trender for jern- og sinksystemet blitt kartlagt. Målinger av absorpsjonskapasiteter har blitt gjort for utvalgte prøver.

Forkortelser og ordforklaringer

Forkortelse	Beskrivelse
Bariumkarbonat	Barium(II)karbonat, BaCO_3 (s)
EDS	<i>Energy dispersive spectrometry</i>
E-T	<i>Everhart-Thornley</i> detektor
EVA	diffrakPLUS EVA, XRD evalueringsprogramvare
Isopropanol	Propan-2-ol (l)
Jernfase/Jernsystemet	Faser på foremen $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ (s)
Jernnitrat	Jern(III)nitrat nonahydrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (s)
Koboltacetat	Kobolt(II)acetat tetrahydrat, $\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (s)
Koboltoksid	Kobolt(II,III)oksid, Co_3O_4 (s)
Metallisk kobolt	Co (s)
OSC	<i>Oxygen Storage Capacity</i> , oksygenlagringskapasitet
Pro analysi	Renhet av en slik kvalitet at den kan brukes i analyse og syntese
PXRD	<i>Powder x-ray diffraction</i> , Pulverrøntgendiffraksjon
SEM	Sveipelektronmikroskopi
Sinkfase/Sinksystemet	Faser på foremen $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ (s)
Sinknitrat	Sink(II)nitrat heksahydrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (s)
SSD	<i>solid state diode</i> detektor
SXRD	<i>Synchrotron x-ray diffraction</i> , Synkrotronrøntgendiffraksjon
TGA	Termogravimetrisk analyse
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , Røntgendiffraksjon
YBCO	Superlederen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (s)
Yttriumoksid	Yttrium(III)oksid, Y_2O_3 (s)

Innholdsfortegnelse

<i>Forord</i>	<i>i</i>
<i>Sammendrag</i>	<i>iii</i>
<i>Forkortelser og ordforklaringer</i>	<i>v</i>
<i>Innholdsfortegnelse</i>	<i>vii</i>
<i>1. Introduksjon og faglig motivasjon</i>	<i>1</i>
<i>1.1. Formål</i>	<i>2</i>
<i>1.2. YBaCo₄O₇ strukturen</i>	<i>3</i>
<i>1.3. Tidligere arbeid</i>	<i>6</i>
<i>2. Metode og eksperimentelt</i>	<i>9</i>
<i>2.1. Syntesemetoder</i>	<i>9</i>
<i>2.1.1. Kerammetoden</i>	<i>10</i>
<i>2.1.2. Sol-gel-metoden</i>	<i>11</i>
<i>2.1.3. Eksperimentelt; syntese</i>	<i>13</i>
<i>2.1.4. Kjemikalier</i>	<i>16</i>
<i>2.2. Karakteriseringsmetoder</i>	<i>18</i>
<i>2.2.1. Røntgendiffraksjon, XRD</i>	<i>18</i>
<i>2.2.1.1. Eksperimentelt; røntgendiffraksjon</i>	<i>22</i>
<i>2.2.2. Forfininger</i>	<i>23</i>
<i>2.2.2.1. Eksperimentelt; forfininger</i>	<i>24</i>
<i>2.2.3. Termogravimetrisk analyse, TGA</i>	<i>24</i>
<i>2.2.3.1. Eksperimentelt; TGA</i>	<i>25</i>
<i>2.2.4. Sveipelektronmikroskopi, SEM</i>	<i>26</i>

2.2.4.1. Eksperimentelt; SEM	27
2.2.5. Ramanspektroskopi	27
2.2.5.1. Eksperimentelt; raman	28
3. Resultater	29
3.1. YBaCo_4O_7	29
3.2. Jernsystemet	44
3.3. Sinksystemet	64
4. Diskusjon	73
Konklusjon	77
5. Videre arbeid	79
6. Referanser	81
Appendiks	85

1. Introduksjon og faglig motivasjon

Absorpsjon er fenomenet der en forbindelse tar opp en annen og binder den i bulkfasen. Typiske absorbenter er porøse materialer slik som metallorganiske rammeverk, MOF, og zeolitter.

Porene gir disse høyt overflateareal per volum som resulterer i økt reaktivitet. Inne i disse porene kan molekyler binde seg til materialet og lagres der, for eksempel kan metan lagres i MOF-er [1]. Enkelte perovskitt-type oksider med oksygenvakanser kan ved høye temperaturer absorbere og lagre CO₂[2]. CeO₂-typer oksider er også et slikt gassabsorpsjonsmateriale[3]. I denne studien ble det arbeidet med en stoffklasse som er relativt lite undersøkt. Oksidet kan reversibelt absorbere oksygen ved lave temperaturer der opptak og avgivelse skyldes strukturelle endringer.

Slik oksygenabsorpsjon og -lagring anvendes over mange bruksområder. En versjon av CeO₂, CeO₂-ZnO₂ benyttes for eksempel i bilkatalysatorer for å fjerne NO_x, CO og hydrokarboner i eksos[3]. Andre applikasjoner kan være kontroll av oksygenatmosfære, som for eksempel ved å fjerne oksygen fra nitrogengass[4]. Oksygenabsorpsjonsegenskapen kan også benyttes til transport av oksygen i membraner og brenselceller[5]. Kravene som stilles til anvendelse av oksygenlagringsmaterialer er at de kan absorbere og desorbere store mengder oksygen ved utvalgte lave temperaturer. YBaCo₄O₇ utviser slike egenskaper, og er dermed svært interessant å undersøke.

I dette arbeidet ble det gjort undersøkelser på YBaCo₄O₇. Dette materiale utviser en relativt uvanlig evne til å absorbere og desorbere oksygen ved lave temperaturer[6]. Egenskapen er foreløpig ikke fullstendig kartlagt og forstått. Det er derfor nødvendig med videre studier for å kunne beskrive mekanismene bak denne egenskapen.

Oksidene av YBaCo₄O_{7+δ} familien absorberer og desorbere oksygen ved lave temperaturer i et temperaturområde mellom 200°C og 400°C. Strukturen dekomponerer ved omlag 900°C. Mengden reversibelt absorbert oksygen betegnes med δ i den kjemiske formelen, og kan nå en verdi opp til 1,56 [7]. Sammenlignet med andre materialer som kan benyttes til oksygenlagring er dette relativt høyt opptak ved lav temperatur. Til sammenligning har YBaCo₄O_{7+δ} en oksygenlagringskapasitet, OSC (*Oxygen Storage Capacity*), på tilnærmet 2700 μmol-O/g [7] mot

1500 $\mu\text{mol-O/g}$ [8] for det kommersielle oksygenlagrings materialet $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Strukturen besitter altså en formidabel egenskap til å absorbere og lagre oksygen. Denne egenskapen er relativt unik i den forstand at den absorberer oksygen under forhold hvor de fleste lignende forbindelser vil avgi oksygen. Det er derfor av stor interesse å avdekke om egenskapen er strukturavhengig og om den endres ved kjemisk substitusjon.

Temperaturområdet, eller vinduet, mellom oksidasjon og dekomponering er det stor interesse av å kunne modifisere ved kjemisk substitusjon. Det arbeides med å finne sammensetninger innen denne familien med forbindelser der oksidasjonstemperaturen blir lavere og dekomponeringstemperaturen høyere. Slik blir operasjonsvinduet vinduet for eventuell praktiskanvendelse større. Altså er det viktig å finne den kombinasjonen av temperaturer og mengde absorbert oksygen som er ideell for det området det ønskes å anvende materialet.

Når oksygenet inkorporeres i materialet endrer forbindelsens struktur. Strukturen som dannes er avhengig av mengden av oksygen i forbindelsen. Ved inkorporering av oksygen opp til sammensetningen $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.1}$ melder Chmaissem et al. en strukturendring fra romgruppe $\text{P6}_3\text{mc}$ til Pbc2_1 [9]. Mens Créon et al. har funnet at ved inkorporering av omlag 1.5 formelenheter oksygen til $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.5}$ endres symmetrien til Ccm2_1 [10]. Strukturendringene ved oksygenabsorpsjon er komplekse og det er foreløpig ufullstendig kartlagt og uavklart.

1.1. Formål

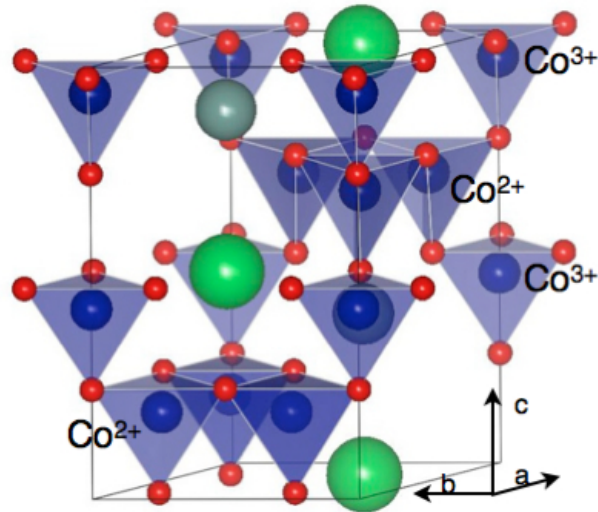
Studien tar for seg en familie av oksider med utspring i YBaCo_4O_7 . Formålet er å kartlegge hvordan de fysikalske egenskapene til strukturen endrer seg ved kjemisk substitusjon. Egenskapene som skulle kartlegges var den termiske stabiliteten til strukturen, herunder temperatur for oksygenabsorpsjon og -desorpsjon og fase-dekomponering. I tillegg til dette skulle faseovergangen ved oksygenabsorpsjon og -desorpsjon studeres samt undersøkelse av krystallstrukturen til enkelte faser. Videre har oksygenlagringskapasitet som funksjon av komposisjon også blitt kartlagt. Studien har fokusert på $\text{YBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ hvor $\text{M} = \text{Fe}$ og Zn .

1.2. YBaCo₄O₇ strukturen

For å bedre forstå oksygenabsorpsjon og -deabsorpsjon er det viktig å ha kjennskap til krystallstrukturen til materialet. I denne studien omtales YBaCo₄O₇ som moderstrukturen og andre forbindelser som ble undersøkt er variasjoner av denne. Strukturen omtales ofte som 114 da dette gjenspeiler forholdet mellom yttrium, barium og kobolt. Navnet er analogt til superlederen YBa₂Cu₃O₇, YBCOs, med kallenavn 123.

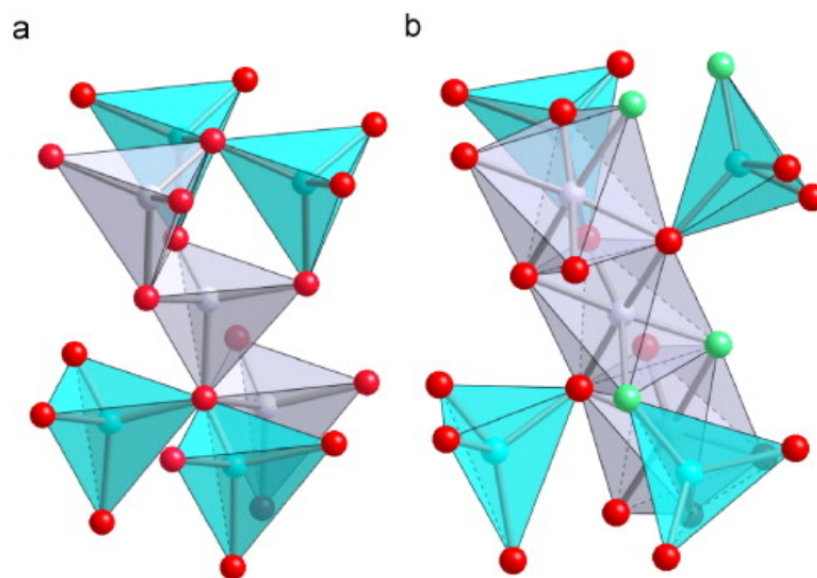
YBaCo₄O₇ ble først syntetisert av Valldor og Andersson i 2002[11]. Strukturen er isotypisk til LuBaZn₃Al₁O₇ og ble syntetisert ved kjemisk substitusjon av denne. LuBaZn₃Al₁O₇ ble først rapportert av Rabbow og Müller-Buschbaum [12] og er verdt å merke seg siden det foreløpig kun er LuBaZn_{3,09}Al_{0,91}O₇ som finns i databasen for indeksering av XRD-data i EVA. Forbindelsene er isotypiske, det vil si at de har samme symmetri og atomene er distribuert likt i krystallgitteret.

I samme artikkel rapporterte Valldor og Andersson [11] at YBaCo₄O₇ beskrives ved den heksagonale romgruppen P6₃mc med enhesleparametrene $a = 6,3003\text{\AA}$ og $c = 10,2406\text{\AA}$ og består av to formelenheter per enhetscelle. Strukturen er vist i figur 1.1. Fra dette følger det at den gjennomsnittlige koboltladningen i strukturen er +2,25. Koboltet er divalent med en 1:3 fordeling mellom Co³⁺ og Co²⁺. De to typene kobolt i strukturen er bundet sammen i alternerende lag via hjørnedelende CoO₄-tetraedre. Tetraedrene skiller seg fra hverandre ved at Co-O bindingslengdene er forskjellige [6].



Figur 1.1: YBaCo₄O₇ strukturen med koordinasjonspolyedere rundt kobolt. Co²⁺- og Co³⁺-ionene er fordelt i alternerende lag. Det øverste og det tredje laget består av Co³⁺ og det andre og det nederste laget av Co²⁺. Kobolt vises som blå kuler, oksygen i rødt, barium i grønt og yttrium som grågrønne kuler av mindre størrelse enn barium.

Det er kationladningene som gjør oksygenabsorpsjon mulig ved at strukturen kan oksideres. For at en slik oksidasjon skal være mulig må ladningen på kationen økes ytterligere. Yttrium og barium er ikke oksiderbare. Kun kobolt kan variere sitt oksidasjonstall. Det vil si at ved oksidering vil noe toverdige kobolt oksideres til treverdige kobolt. Det er derfor rimelig å anta at det absorberte oksygenet vil binde seg til, eller rundt, kobolt. Chmaissem et al. melder for eksempel at det absorberte- og det originale oksygenet bindes i YBaCo₄O_{8.1} som kjeder av kantdelende oktaedre bundet sammen av hjørnedelende tetraedre [9], som vist i figur 1.2.



Figur 1.2: illustrerer strukturelle forskjeller mellom YBaCo_4O_7 og $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.1}$. Figur a) viser hvordan YBaCo_4O_7 er forbundet med hjørnedelende tetraedre. Figur b) viser hvordan $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.1}$ er forbundet med hjørnedelende tetraedre og kantdelende oktaedre. Absorberte oksygener vises i grønt. [9]

Moderstrukturens komposisjon kan endres ved kjemisk substitusjon. En slik substitusjon kan påvirke oksygenabsorpsjonsegenskapene til strukturen ved at den ioniske radiusen og ladningene på de substituerte kationene er annerledes. Som nevnt er det nødvendig at kationene kan øke sin ladning for å endre strukturen ved oksygenabsorpsjon. En slik substitusjon kan altså ha stor påvirkning på egenskapene. For at en substitusjon skal være gjennomførbar må kationene være av tilnærmet samme størrelse som atomene i moderstrukturen. Er forskjellene for store kan en annen struktur være mer termodynamisk gunstig. Hvilken koordinasjon og plassering som er mest stabil for et kation i en struktur er avhengig av størrelsen på ionet og størrelsen er igjen avhengig av ladningen [13]. Effektiv ionisk radius kan finnes ved for eksempel metoden utviklet av Shannon [14]. Siden kjemisk substitusjon kan ha stor påvirkning på egenskapene har det allerede blitt foretatt flere studier for å kartlegge disse effektene.

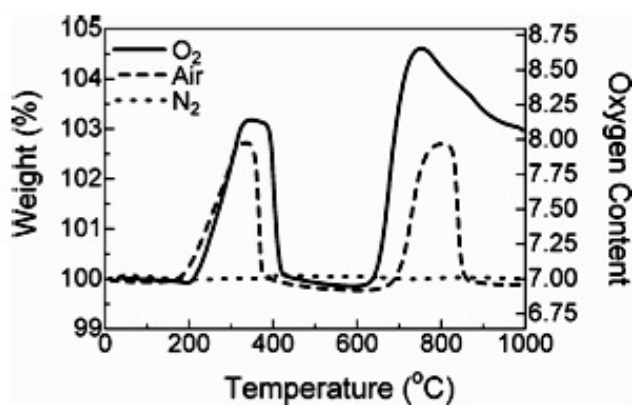
1.3. Tidligere arbeid

Det har blitt foretatt mange studier av YBaCo_4O_7 systemet med forskjellig fokus og angrepsvinkel. Her vil hovedsaklig arbeid som kartlegger oksygenlagringsegenskapene eller som på andre måter er relevant for denne studien bli presentert.

Valldor og Andersen var de første som rapporterte forbindelsen i 2002 [11]. I studien ble romgruppe og celleparametre bestemt for systemet ved røntgen-, elektron- og nøytrondiffraksjon. To år senere publiserte de en ny artikkel[15] der de presenterte tilsvarende data for kjemisk substituerte faser. Komposisjonene var på formen RBaX_4O_7 der $\text{R} = \text{Ca}, \text{Y}, \text{In}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ og Lu og $\text{X} = \text{Co}, \text{Al}, \text{Zn}$ og Fe . Det ble laget over 20 forskjellige nye forbindelser der opptil flere substitusjoner ble gjort samtidig. I følge studien finnes det to typer koboltplasser, en Co^{3+} og tre Co^{2+} per formelenhet. Begge er tetraedrisk koordinerte. Kobolt og jern kan plasseres i begge typer tetraedre, fordi de kan endre sitt oksidasjonstall mellom 2+ og 3+. Aluminium og sink kan ikke endre sine oksidasjonstall og finnes derfor kun på henholdsvis Co^{3+} og Co^{2+} plassen. De påpeker at det derfor kun er mulig å substituere inn et aluminiumatom per formelenhet. Studiene nevner ikke oksygenabsorpsjonsegenskapene. Etter disse to grunnleggende studiene har det blitt foretatt mange flere studier som tar for seg forskjellige aspekter ved strukturen.

I 2006 publiserte Karppinen et al. [6] en studie der oksygenabsorpsjons- og desorpsjonsegenskapene ble kartlagt. Det ble meldt at strukturen er satt sammen av lag av hjørnedelende CoO_4 -tetraedre, der lagene alternerende består av Co^{2+} og Co^{3+} . Oksygenabsorpsjonen ble målt til å være tilnærmet 1.5 formelenheter oksygen under 400°C , hvorefter prøven igjen avgir oksygenet ved høyere temperaturer. Studien viste at nitrogenatmosfære ikke førte til noen vektendring, mens oksygenatmosfære førte til høyere absorpsjon enn luft. Prosessen kan reverseres ved at den høyoksiderte prøva plasseres i nitrogenatmosfære hvor strukturen vil avgi oksygenet relativt raskt. Egenskapen er altså avhengig av oksygenpartialtrykket i tillegg til temperatur. Figur 1.3. viser resultatet av disse

målingene. Det ble også vist at den høyoksiderte strukturen ikke avgir det absorberte oksygenet ved nedkjøling. Strukturen viser seg altså å besitte alle egenskaper som er nødvendig for anvendelse som oksygenlagringsmateriale.



Figur 1.3: TG-kurve som viser den reversible oksygenabsorpsjonsegenskapen som funksjon av temperatur for YBaCo₄O_{7.1} i O₂, luft og N₂. [6]

Senere samme år prenestere Hao et al. [16] en tilsvarende studie for å undersøke om oksygenabsorpsjon- og desorpsjonsegenskapen er et strukturelt fenomen ved å studere kjemisk substiterte komposisjoner på formen RBaCo₄O₇ der R= Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu og In og YBaCo_{4-x}M_xO₇ der M= Fe og Zn. Studien viser at desorpsjonstemperaturen synker og dekomponeringstemperaturen øker med minkende lantanideradius, det vil si at temperaturvinduet øker. Samt at mengden absorbert oksygen minker med synkende lantanideradius.

Undersøkelsene av fasene der kobolt ble substituert med jern og sink ble gjennomført for å avklare hypotesen om at oksygenabsorpsjonen i moderstrukturen primært avhenger av oksidasjon av kobolt. Studien viste nedgang i absorpsjon ved økende jern- og sinkinnhold. Endringen var ikke så stor for jernfasene, men for sinkfasene er endringen drastisk og fra fasen substituert med to formelenheter sink var det ingen absorpsjon. Forskjellene skyldes i følge artikkelen at sink okkuperer Co²⁺ plassen og kan ikke oksideres videre over dette slik at absorpsjonskapasiteten reduseres med minkende koboltinnhold. Dette bekreftet hypotesen om at

det primært er kobolt som bidrar til oksygenabsorpsjon. I en annen studie hevdes det at XRD-data viser at grensen for inkorporering av jern og sink går ved henholdsvis 1.0 og 3.0 formelenheter[17]. Dette fordi toverdige sink, som Zn^{2+} , kun vil okkupere de tre Co^{2+} plassene og jern, som Fe^{3+} , den ene Co^{3+} plassen.

En undersøkelse av $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ [18] konkluderte med at denne komposisjonen kun består av Co^{2+} og Fe^{3+} . Studien er gjort ved røntgenabsorpsjonspektroskopi, XAS, og viser det vil kun finnes treverdige jern og er dermed kun lokalisert på Co^{3+} plassen.

Det har blitt gjort ytterligere substitusjoner utover dette, og flere studier omhandler de samme substitusjonene. Sink, jern og aluminium er gjengangere i flere studier[17-19], det samme gjør kalisium og lantanider [17, 20]. I tillegg til dette har det også blitt utført undersøkelser av effekten av substitusjon av kobolt med gallium[21].

2. Metode og eksperimentelt

Dette kapitlet omhandler metodene benyttet i denne studien. Første delkapittel tar for seg de forskjellige syntesemetodene benyttet og de resterende kapitlene karakteriseringsmetodene brukt for å studere fasene som ble syntetisert.

2.1. Syntesemetoder

Det finnes flere metoder for å syntetisere uorganiske materialer. Utfordringene for slike synteser ligger i å kunne produsere et rent, homogent produkt på en lønnsom og effektiv måte.

Kjemiskreaksjon skjer om forskjellige atomer kommer i kontakt med hverandre. Den nye fasen dannes ved kontaktflaten mellom reaktantene og for videre reaksjon må en eller flere reaktanter diffundere gjennom denne fasen. I mange tilfeller blir denne avstanden for stor og reaksjonen stopper opp. I syntese av uorganiske materialer er det derfor ønskelig med liten kornstørrelse samt så god som mulig blanding av reaktantene. I tillegg til dette kan diffusjonslengden forkortes ved at kornene presses sammen under høyt trykk.[22] Det er fortsatt nødvendig å øke reaksjonshastigheten utover dette ved termisk behandling ved høy temperatur. En reaksjon mellom faste stoffer ved lave temperaturer er derfor ofte ikke praktisk gjennomførbar siden reaksjonshastigheten vil være for lav.

Materialene i denne studien har alle blitt sintret. Ved sintring vokser partikler sammen til en kompakt masse for å minimere overflateenergien. Denne prosessen forenkles om partiklene er små og av irregulær form og om de er pakket tett sammen. Pulverne presses derfor til tabletter før sintring.

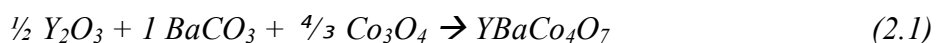
Syntese av bulkmaterialer trenger nødvendigvis ikke bare foregå ved at faste stoffer reagerer med hverandre, men kan inneholde elementer av reaksjon i gass- eller væskefase. I denne masterstudien har to synteseveier blitt benyttet; en faststoff- og en væskefasereaksjon.

2.1.1. Kerammetoden

Kerammetoden er, som det engelske navnet *solid state reaction* tilsier, reaksjon mellom faste stoffer, men kan også inneholde elementer av væske- og gassreaksjoner. Denne syntesemetoden er mest utbredt i andre studier av YBaCo_4O_7 -systemet [9, 11, 16, 23]. Populariteten til metoden skyldes sannsynligvis at den er enkel og at tilgang på forløpere er enkel og billig og relativt tidseffektiv i stor skala. Til sammenligning er det denne metoden som benyttes ved industriell produksjon av sement [24].

I metoden benyttes forløpere. Disse er reaktanter som dekomponerer eller reagerer kjemisk for å danne utgangsstoffene for syntese. Et eksempel fra denne studien er bariumkarbonat (BaCO_3) som ved oppvarming dekomponerer til bariumoksid (BaO). Kornene på de nye forbindelsene etter dekomponering vil være mindre. Dette betyr økt overflateareal som igjen gir høyere reaktivitet og økt kontaktflate mellom kornene. Økningen i reaktivitet fører til at temperaturen som er nødvendig for reaksjon kan være lavere enn i forhold til reaksjon uten forløpere. I noen tilfeller uten forløper vil prøven smelte før den temperaturen som er nødvendig for reaksjon er nådd.

Fremstilling av YBaCo_4O_7 ved kerammetoden skjer ved følgende reaksjon (2.1)



Før reaksjon må bariumkarbonat, yttriumoksid og koboltoksid kalsineres. Bariumkarbonat og koboltoksid kalsineres ved 200°C og yttriumoksid ved 800°C . Kalsinering er nødvendig for å fjerne urenheter og vann slik at støkiometriske mengder kan veies ut. Etter utveiing blandes forløperne sammen og knuses til et fint pulver for å øke kornenes overflate og homogenisere blandingen. Det kan være vanskelig å blande forløperne godt nok slik at blandingen blir homogen. Dette kan senere gi utfordringer ved diffusjon og kan føre til urenheter i form av

utfellinger av reaktanter og mellomprodukter. Dette er den største utfordringen ved kerammetoden. For å enklere homogenisere blandingen kan det tilsettes isopropanol. Å blande pulveret i væske er hensiktsmessig fordi det er lettere å blande partiklene i væskefase enn i fastfase. Etter blanding avdampes isopropanolen og pulveret tørknuses igjen. Denne prosedyren gjentas til ønsket grad av homogenitet er oppnådd. Tilsetning av isopropanol vil ikke føre til noen urenheter i sluttproduktet fordi all organisk materiale vil brennes av ved senere varmebehandling. Videre gjennomgår pulveret en eller flere varmebehandlinger, ytterligere mortring og sintring. Ved første varmebehandling vil forløperne dekomponere og danne et finere pulver. Kornstørrelsen kan minkes ytterligere ved knusemølling, men denne metoden ble ikke benyttet i denne studien.

2.1.2. Sol-gel-metoden

På grunn av kerammetodens utfordringer i forhold til homogenisering ble det i denne studien benyttet en annen syntesevei, sol-gelmetoden. Denne metoden er ingen faststoffreaksjon og har derfor ikke de samme problemene med homogenisering, den er også fordelaktig fordi kornstørrelsen som dannes ved denne metoden er mye mindre enn ved kerammetoden.

Sol-gel metoden benytter seg av overgangen mellom en *sol* og *gel* og ble utviklet for å forbedre støkiometrien i sluttproduktet. Metodens navn er satt sammen av ordene *sol*, som er en kolloidal suspensjon av partikler i en væske, og *gel* et gelert polymernettver. Reaktantene blir løst for så å bli suspendert i en *gel*. [22]

Kationene blir løst til atomært nivå og blir derfor mer homogent fordelt når de suspenderes i gelen enn ved kerammetoden. Dette er en fordel når det skal lages produkter med høye krav til renhet og homogenitet. Med denne metoden kan det også syntetisere forbindelser som krever for høy temperatur ved kerammetoden.

Det finnes mange forskjellige geler som kan benyttes og det finnes dermed også mange forskjellige sol-gel metoder. En slik metode er Pechinipolymermetoden. I denne metoden er det sitronsyre som danner gelen ved estrifisering med etylenglykol. Før kationene blandes i geleringsmiddelet må de løses, som regel i salpetersyre eller vann, avhengig av løseligheten til forbindelsen. Salpetersyre benyttes fordi det er relativt enkelt å fjerne nitrogenet i form av nitrogendioksidgass hvis løsningene varmes lenge nok ved høy nok temperatur. Bruk av for eksempel saltsyre kan resultere i klorforurensninger i sluttproduktet. Når kationene er løst og nitrogen fjernet blandes løsningene i sitronsyra. Deretter tilsettes etylenglykol for estrifisering. Det dannes en viskøs gel der kationene er homogent suspendert. Gelen brennes ved en temperatur der løsemiddelet fordampes slik at det dannes en xerogel.

For å produsere ren fase av superlederen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, YBCO, ble sitratmetoden utviklet. Dette er en enklere metode der det ikke er nødvendig med et ekstra estrifiseringssteg. Metoden benytter kun sitronsyre monohydrat som i seg selv sørger for polymeriseringen.[25] Ellers er prinsippet det samme som for Pechinipolymersol-gelmetoden. Det er sitratmetoden som ble benyttet i denne studien og det er denne metoden det vises til når det videre refereres til sol-gelmetoden.

Sol-gel metoden er altså å foretrekke ovenfor kerammetoden når en ønsker rene faser. Men på den annen side er den mer tidkrevende og dyrere. Metoden suspenderer metallene jevnt i en løsning slik at risikoen for inhomogen fase minker. Samtidig fører geleringen til at partiklene som dannes etter at det organiskematerialet er brent av er mye mindre enn de som produseres ved keram-metoden, hvilket, som nevnt tidligere, er en fordel ved diffusjon og sintring samtidig som sol-gelprodukter ofte er mer porøse, med mindre korn, enn de laget ved kerammetoden. Derfor ble hovedsaklig sol-gelmetoden benyttet i denne studien.

2.1.3. Eksperimentelt; syntese

Det ble veid ut støkiometriske mengder av reaktantene før syntetisering, beskrevet i kapittel 2.1.1. og 2.1.2.

Ved sol-gelmetoden ble yttriumoksid og metallisk kobolt løst i en løsning bestående av 10ml 65% *pro analysi* salpetersyre og 10ml destillert vann. Koboltacetat, jernnitrat og sinknitrat ble løst i destillert vann. Løsningene med metallnitrater eller salpetersyre kokes omlag én time for å dampe av nitrogendioksid. Når alle metaller er løst og gassen dampet av tilsettes løsningene i den smeltede sitronsyra. Bariumkarbonat tilsettes sitronsyra til slutt. Karbonatet løses ikke på forhånd fordi når den tilsettes løsningen av sitronsyre og salpetersyre vil dekomponerer til bariumoksid og karbondioksid og bariumoksid vil videre løse seg i syra. Mer utfyllende data om reaktantene presenteres i kapittel 2.1.4.

Som nevnt i kapittel 2.1.1. kalsineres bariumkarbonat og yttriumoksid ved henholdsvis 200°C og 800°C slik at støkiometriske mengder kan veies ut. Tilsvarende må vanninnholdet i koboltacetat, jernnitrat og sinknitrat bestemmes. For å bestemme dette veies det ut to til tre replikater av hver forbindelse i digler som tørkes i ovn. Diglene har på forhånd blitt tørket til konstant vekt. Vanninnholdet regnes ut fra vektendringen etter dehydreringen. Disse målingene ble også gjort ved termogravimetrisk analyse, denne metoden vil beskrives i kapittel 2.2.3.

Produktene syntetisert ved både kerammetoden og sol-gelmetoden gjennomgår tilnærmet samme varmebehandling etter henholdsvis tilstrekkelig tørrknusing og dannelse av xerogelen, og vil bli beskrevet under. Xerogelen dannes ved å brenne gelen i ovn ved 200°C i ca 12 timer og knuses til et fint pulver før videre varmebehandling.

Pulverne syntetisert ved kerammetoden brennes så ved 850°C i 24 timer. Pulverne fra sol-gelmetoden ved 800°C mellom 12 og 24 timer. Pulverne blir så knust på nytt, presset til tabletter og sintret i luft ved 1100°C i 48 timer. Prøvene med høyt jerninnhold, der en eller flere formelenheter av kobolt er substituert med jern, ble i tillegg sintret i nitrogengass og i vakuum i lukkede ampuller. Den høyoksiderte fasen $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,x}$ dannes ved varmebehandling ved 340°C i

1,5 bar oksygenatmosfære i 24 timer. Hvilke substitusjoner som ble gjort under hvilke atmosfære og hvilke karakteriseringsmetoder de ble undersøkt med er vist i tabell 2.1. til tabell 2.5.

Tabell2.1: Oversikt over karakteriseringer gjort på YBaCo_4O_7 og YBaCo_4O_7

Usubstituerte faser						
Fase	Renhet	XRD	TG (high T)	Raman	SEM	Synkrotron
YBaCo_4O_7 (luft)	God	x	i O_2 (N_2 på standard)	x (ingen resultat)	x	x (RT til 620 i O_2) (spotty)
$\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,x}$ (O_2)	God	x				

Tabell2.2: Oversikt over karakteriseringer gjort på jernfaser syntetisert i luft.

Jernfaser i luft						
Fase	Renhet	XRD	TG (high T)	Raman	SEM	Synkrotron
$\text{YBaCo}_{3.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_7$	God	x	i O_2			
$\text{YBaCo}_{3.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_7$	God	x	i O_2			
$\text{YBaCo}_{3.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_7$	God	x	i O_2			
$\text{YBaCo}_{3.00}\text{Fe}_{1.00}\text{O}_7$	God	x				
$\text{YBaCo}_{2.50}\text{Fe}_{1.50}\text{O}_7$	Uren	x				
$\text{YBaCo}_{2.00}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_7$	Uren	x				

Tabell2.3: Oversikt over karakteriseringer gjort på jernfaser syntetisert i nitrogenatmosfære.

Jernfaser i N_2						
Fase	Renhet	XRD	TG (high T)	Raman	SEM	Synkrotron
$\text{YBaCo}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_7$	God	x				
$\text{YBaCo}_{3.0}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_7$	God	x	i O_2			x (RT til 620 i O_2)
$\text{YBaCo}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_7$ (1.)	Noen urenheter	x				x
$\text{YBaCo}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_7$ (2.)	Noen urenheter	x	i O_2			x
$\text{YBaCo}_{2.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_7$ (1.)	Noen urenheter	x				x (ikke brukbart)
$\text{YBaCo}_{2.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_7$ (2.)	Noen urenheter	x	i O_2			x

Tabell2.4: Oversikt over karakteriseringer gjort på jernfaser syntetisert i evakuerte, lukkede ampuller.

Fase	Renhet	Jernfaser i vakuum				
		XRD	TG (high T)	Raman	SEM	Synkrotron
YBaCo_{3.0}Fe_{1.0}O₇	Ikke vellykket	x				
YBaCo_{2.5}Fe_{1.5}O₇	Ikke vellykket	x				
YBaCo_{2.0}Fe_{2.0}O₇	Ikke vellykket	x			x	

Tabell2.5: Oversikt over karakteriseringer gjort på sinkfaser syntetisert i luft.

Faser	Renhet	Sinkfaser				
		XRD	TG (high T)	Raman	SEM	Synkrotron
YBaCo_{3.5}Zn_{0.5}O₇	Uren	x	-			
YBaCo_{3.5}Zn_{0.5}O₇ ny	God (noe urenheter)	x	i O ₂			
YBaCo_{3.0}Zn_{1.0}O₇	God	x	i O ₂			x
YBaCo_{2.5}Zn_{1.5}O₇	God (noe urenheter)	x	i O ₂			
YBaCo_{2.0}Zn_{2.0}O₇	Uren	x	i O ₂			
YBaCo_{1.5}Zn_{2.5}O₇	Uren	x	i O ₂			
YBaCo_{1.0}Zn_{3.0}O₇	Uren	x	i O ₂			

2.1.4. Kjemikalier

Kjemikaliene benyttet i denne studien er listet i tabell 2.6. og 2.7. etter syntesemetode. Kun YBaCo_4O_7 ble syntetisert ved kerammetoden og er derfor også den eneste forbindelsen der kjemikaliene i tabell 2.1 er benyttet.

Ved syntese med sol-gelmetoden ble mange av de samme kjemikaliene benyttet i alle syntesene, tabell 2.2. Det ble benyttet to typer sitronsyre fra samme leverandør, men med forskjellig renhet og form. Kun ved sol-gelsynteser av YBaCo_4O_7 og $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ ble metallisk kobolt benyttet som kilde, ellers ble koboltacetat benyttet.

Tabell 2.6: Oversikt over kjemikalier benyttet ved kerammetoden.

Navn	Strukturformel	Kortnavn	Utseende	Renhet	Produsent
Barium(II)karbonat	BaCO_3	Bariumkarbonat	Hvitt pulver	Min 99%	Merck
Kobolt(II,III)oksid	Co_3O_4	Koboltoksid	Svart pulver	99.99%	L. Light & CO LTD.
Yttrium(III)oksid	Y_2O_3	Yttriumoksid	Hvitt pulver	99.99%,	Molycorp
Propan-2-ol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	Isopropanol	Klar væske	$\geq 99,8\%$	Sigma-Aldrich

Tabell 2.7: Oversikt over kjemikalier benyttet ved sol-gelmetoden.

Navn	Strukturformel	Kortnavn	Utseende	Renhet	Produsent
Sink(II)nitrat heksahydrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sinknitrat	Opake krystaller	$\geq 99,99\%$	Fluka analytical
Barium(II)karbonat	BaCO_3	Barium- karbonat	Hvitt pulver	Min 99%	Merck
Kobolt(II)acetat tetrahydrat	$\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Koboltacetat	Rosa krystaller	$>99,0\%$	Fluka chemika
Metallisk kobolt	Co	Metallisk kobolt	Porøs grå stav (sponge)	$>99,99\%$	Johnson Matthey & CO limited
Jern(III)nitrat nonahydrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Jernnitrat	Svakt lilla krystaller	99,99%	Aldrich chemistry
Yttrium(II)oksid	Y_2O_3	Yttriumoksid	Hvitt pulver	99.99%	Molycorp
Sitronsyre monohydrat	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sitronsyre	Hvite små krystaller	$\geq 99,5\%$	Sigma- Aldrich
Sitronsyre monohydrat	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sitronsyre	Gul- hvite pellets	99.0- 102.0%	Sigma- Aldrich
Salpetersyre	HNO_3	Salpetersyre	Klar væske	65%	Merck

2.2. Karakteriseringsmetoder

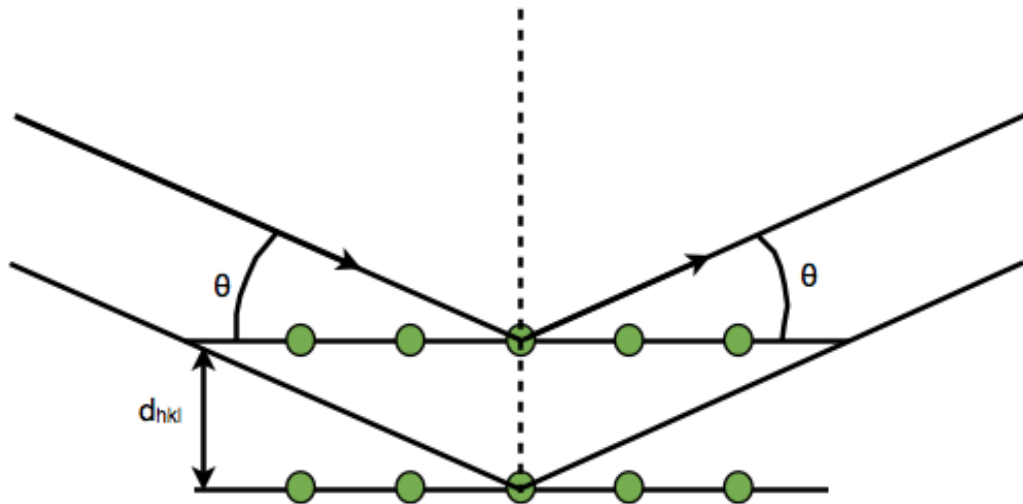
Nedenunder beskrives karakteriseringsmetodene som ble benyttet i denne studien for å bestemme renhet, sammensetning, fysikalske- og kjemiske egenskaper.

2.2.1. Røtgendiffraksjon, XRD

Dette kapittelet omhandler pulver røtgendiffraksjon, gjerne forkortet PXRD, og synkrotrondiffraksjon, SXRD, og hvordan disse to teknikkene kan gi informasjon om komposisjon, struktur og symmetri.

Røntgenstråling er elektromagnetisk stråling og kan genereres ved at elektroner kollideres med et metall i et røntgenrør. Når slik stråling brukes til diffraksjon må dens bølgelengden tilsvare avstanden mellom atomene i en krystall, altså ca 0.5 og 2.5 Å. Kollisjonene gir opphav til karakteristisk stråling med spesifikke bølgelengder benevnt etter hvilket energinivå de stammer fra, eksempler på dette er $K\alpha_1$, $K\beta_1$, $L\alpha_1$. [26] En monokromator benyttes til å velge ut en eller flere av disse. I denne studien ble det anvendt tre diffraktometre der alle benytter seg av kobber $K\alpha_1$ -stråling med bølgelengde 1,5406 Å filtrert ubasert på Ge-monokromatorer. Filteret absorberer de uønskede bølgelengdene og lar kun Cu $K\alpha_1$ -strålingen fra passere.

Når en røntgenstråle treffer et atom i en krystall vil strålen spres ved samme vinkel som den innfallende strålen, som vist i figur 2.1. Denne vinkelen mellom strålen og atomplanene i krystallen betegnes med θ i røtgendiffraksjon.



Figur 2.1: En røntgenstråle blir spredt av et atom i en krystall, der d_{hkl} er avstanden mellom to lag i krystallen og θ er vinkelen mellom atomlaget og den innkommende eller spredte strålen.

Denne spredningen fra et atomlag viser til en avstand d_{hkl} , som kan regnes ut fra Braggs lov (2.2) gitt ved:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

Der n er antall bølgelengder, λ , d_{hkl} er avstanden mellom to krystallplan gitt ved Millerindeksene (h, k, l), og θ er vinkelen mellom krystallplanet og strålen.

Diffraktometeret registrerer antall fotoner og dette blir presentert grafisk som antall treff, intensitet, som funksjon av spredningsvinkel i et diffraktogram. Dataene kan også vises som funksjon av d_{hkl} . Diffraktogrammet vil være unikt for symmetrien, strukturen og komposisjonen

til forbindelsen som undersøkes. Kombinasjonen av toppenes intensitet samt deres posisjonen er unik og utgjør et fingeravtrykk for forbindelsen. Bestemmelse av renheten av prøven kan forenkles ved sammenligning med diffraktogrammer av kjente forbindelser i en database.

Som nevnt kan Millerindeksene (h,k,l) samt enhetscelleparametrene a, b og c, samt vinklene α , β og γ beregnes fra d_{hkl} , ved ligning (2.3) (the reciprocal-space metric tensor equation)[27]:

$$1/d^2 = A h^2 + B k^2 + C l^2 + D kl + E hl + F hk \quad (2.3)$$

A, B, C, D, E og F er variable som er avhengig av krystallsystemet, altså symmetrien, for den aktuelle strukturen. En d-verdi kan ha flere tilhørende Millerindekser. For et heksagonalt system som i denne studien, forenkles ligning (2.3) til (2.4):

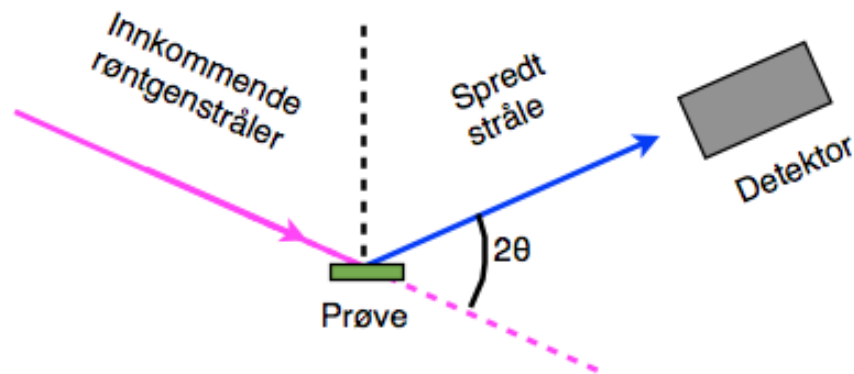
$$1/d^2 = 4 (h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2 \quad (2.4)$$

Er symmetrien til systemet kjent og det foreligger approksimative enhetcelledimensjoner så kan de observerte refleksjonene tilegnes Millerindekser hkl og dermed kan a og c beregnes ved som beskrevet i kapittel 2.2.2. Hvis det er påkrevd å korrigere for høydefeil fra diffraktometeret benyttes ligning (2.5) med et ekstra ledd:

$$1/d^2 = 4 (h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2 + \cos^2 \theta \sin \theta \quad (2.5)$$

Det finnes flere ulike oppsett av røntgendiffraktometre. Det mest vanlige deteksjonsoppsettet er Bragg-Brentanogeometri, som vist i figur 2.2. Prøveholderen roteres rundt plannormalen, vist

som stiplet linje i figur 2.2., slik at refleksjonsdata fra hele prøven midles. Spredningsvinkelen endres ved at detektoren og strålingskilden dreies rundt prøva i en konstant avstand.



Figur 2.2: Deteksjon av spredte røntgenstråler ved Bragg-Brentanogeometri.

Atomene i prøven som undersøkes med røntgendiffraksjon kan absorbere strålingen ved at de eksiteres. Tyngre elementer absorberer mer enn lettere elementer. Denne energien blir emittert som atomets karakteristiske stråling av lavere energi enn den som ble absorbert. Denne strålingen fører til at bakgrunnsstrålingen øker slik at refleksjonene fra prøve drukner i denne. Dette fenomenet kalles fluorescens, og kan fjernes med et nikkelfilter. Et nikkelfilter vil redusere intensitetene av alle braggrefleksjoner. Dette er et problem for systemene studert i denne oppgaven da de inneholder jern og/eller kobolt som begge gir opphav til fluorescens. På nye diffraktometre kan noe av fluorescensen fjernes ved at energivinduet til detektoren minskes.

Et annet problem som kan oppstå er at høyden på prøveholderen ikke samsvarer med nullpunktet definert for diffraktometre i Bragg-Brentanogeometri. Dette kan føre til feil som det kan korrigeres for med ligning (2.5).

Synkrotronstråling produseres når elektroner blir akselerert til relativistiske hastigheter i en ring av sterke magneter. Elektromagnetisk stråling med alle bølgelengder blir emittert fra disse elektronene. Røntgenstråling produsert på denne måten er derfor mer ønskelig å bruke enn stråling fra vanlige diffraktometere fordi bølglengder fra hele det elektromagnetiske spekteret kan benyttes. Strålingen har dessuten mye høyere intensitet slik at målinger kan gjøres på kortere tid og med høyere oppløsning enn ved vanlig PXRD. [27]

2.2.1.1. Eksperimentelt; røntgendiffraksjon

I denne studien ble det benyttet tre forskjellige diffraktometre, Diff3, Diff5 og Huber 670. Diff3 er et Siemens Bruker D5000 instrument og Diff5 er et Siemens Bruker D8 Discover instrument, begge med Bragg-Brentanogeometri. Huber 670 er forskjellig fra Diff3 og Diff5 ved at den benytter Guiniertransmisjonsgeometri og en 2-dimensjonal detektor. Diff3 ble primært benyttet som rutine diffraktometer frem til det ble avløst av Diff5 i starten av 2011. Huber 670 ble benyttet tidvis siden Diff3 var ute av drift over lengre perioder.

Det ble typisk innsamlet data for 2θ vinkler mellom 10 og 90° .

Diffraktogrammene ble evaluert ved hjelp av programvaren DIFFRACplus EVA, forkortet til EVA, fra Bruker-AXS.

Synkrotronmålingene ble utført ved European Synchrotron Radiation Facility, ESRF, i Grenoble mellom tredje til tiende mai 2011 av personale fra forskningsgruppen. Røntgenstråler ved bølgelengde 0,660740 Å ble benyttet og data målt for 2θ vinkler fra 0 til 45° . Prøvene ble målt i kapillærrør av glass eller kvarts der noen også ble målt under oksygen og helium atmosfære. Det ble gjort *in situ* målinger av tre prøver. To av dem ble varmet opp fra romtemperatur til 620°C i en 20% O_2/He -blanding. Prøvene ble holdt ved 620°C i en time før nedkjøling. Den tredje prøven skulle kartlegge absorpsjonskapasiteten ved forskjellige temperaturer. Men forsøket ble utført på en slik måte at de ønskede data ikke kunne oppnås.

2.2.2. Forfininger

Diffraktogrammer fra pulver røtgendiffraksjon og synkrotrondiffraksjon kan gi informasjon om enhetcelle og atomplassering i en krystall, som presentert se kapittel 2.2.1. Dette kan bli gjort ved å tilpasse en funksjon som beskriver de observerte dataene best mulig. Dette kalles forfininger, eller *refinemests* på engelsk. Det finnes flere måter å gjøre dette på og det har blitt benyttet to forskjellige metoder i denne studien. En for rutinerøtgendiffraktogramer og en annen for synkrotrondiffraktogrammene. Metodene som er brukt betegnes henholdsvis som Le Bail- og Rietveld-metodene. Funksjonen kan optimeres ved for eksempel å endre funksjonsparametere slik at forskjellen mellom de beregnede verdiene og de observerte dataene minimaliseres.

Metoden som er brukt for røtgendiffraktogrammene er Le Bail-metoden. Den anvender minstekvadraters metode som optimerer den tilpassede funksjonen ved at summen av kvadratene av forskjellen mellom observerte og kalkulerede data blir minst mulig. [28] I dette tilfellet har forfiningene blitt forenklet i den forstand at symmetrien og tilnærmede verdier av celleparametre er kjent for systemet.

Le Bail-metoden benyttes til å forfine ordinære pulver XRD-diffraktogrammer. Parametre som kan forfines ved denne metoden er blant annet de gitt ved ligning (2.3), A, B, C, D, E og F. I tillegg til disse er det ledd som korrigerer for høydefeil fra diffraktometeret, forskyving av topper og parametre for profilen på toppene. [27] Profilen på toppene kan beskrives matematiske på flere forskjellige måter. Toppene kan enten bli beregnet med Gaussprofil, Laurentzianprofil eller en kombinasjon av de begge Pseudo-Voigt-profil. Den beste matematiske beskrivelsen av toppene i et vanlig XRD-diffraktogram er Pseudo-Voigt-profilen, men denne kan noen ganger være vanskelig å forfine. Intensitetene til toppene beregnes matematisk slik at de gir best mulig tilpassning til de eksperimentelle dataene, men disse beregningene har ingen basis i plassering av atomer i krystallstrukturen. I tillegg blir det beregnet et polynom som beskriver bidraget fra bakgrunnen.

Intensiteten på toppene forfines ikke matematisk men gis kun en verdi som programmet synes er passende. Ved konvergens er alle disse parametrene være forfinet.

Ved forfining av synkrotrondataene ble Rietveld-metoden anvendt. Denne metoden anvender også minste kvadraters metode for å finne den beste tilpassningen. Men den skiller seg i fra Le Bail-metoden ved at her beregnes også verdiene for intensitetene på basis av plasseringene til atomene i krystallstrukturen, og det er dermed flere parametre som må forfines.

Temperaturfaktorer og okkupasjonstall er typiske parametre for slike strukturforfininger. for Ved Rietveldforfininger er det også nødvendig å ha nøyaktig kunnskap om atomposisjonene i cella.

2.2.2.1. Eksperimentelt; forfininger

Jana2006 ble benyttet til forfininger ved Le Bail-metoden, der symmetrien, bølgelengde og tilnærmede celleparametre ble gitt som input. Parametrene som ble optimert var enhetscellecelleparametre, parametre som beskriver profilen på refleksjonen, enten Gaussisk eller Pseudo-Voigt, koreksjon for høydekorreksjon sycos og polynom for bakgrunnsbidraget.

Synkrotrondataene ble forfinet med FullProf og WinPLOTR. Her ble tilnærmede celleparametre, atomposisjoner, romgruppe, okkupasjon og bølgelende gitt som input. Disse parametrene samt profilparametre, polynom som beskriver bakgrunnsintensiteten, temperaufaktor og parametre som beskriver forskyvning av diffraktogrammet ble forfinet.

2.2.3. Termogravimetrisk analyse, TGA

Termogravimetrisk analyse, TGA eller TG, måler massen av et pulver som funksjon av temperatur eller tid. Masseendringen kan for eksempel skyldes oksidasjon, dekomponering eller dehydrering. Apparatene har presisjonsvekter og god temperaturkontroll for å sikre nøyaktige resultater. Denne analysemetoden egner seg derfor godt til å bestemme masseøkningen som skyldes oksygenabsorpsjon og har blitt benyttet til dette formålet i denne studien.

Analyse kan utføres eksempelvis i O₂, luft eller N₂. Gasstypen kan endres manuelt mellom oksygen og nitrogen i løpet av en analyse.

Turbulens fra gassflyten og fra for eksempel fordampet vann absorbert på prøveholderen vil gi utslag på den detekterte vekten. Det er derfor fornuftig å gjøre en foranalyse av kun prøveholderen ved samme temperaturprogram som for prøven. Denne analysen måler bakgrunnsvariasjoner, som senere kan trekkes fra analysen av pulveret for å gi mest mulig korrekte data. Bakgrunnen er forskjellig for hver prøveholder og temperaturprogram og bør derfor måles før hver analyse.

2.2.3.1. Eksperimentelt; TGA

I denne studien har det blitt benyttet to ulike TGA-instrumenter, et standard og et høytemperatur oppsett. Begge er av typen Perkin Elmer TGA 7 og har en deteksjonsgrense på 0,1 µg. Standard TGA benyttes til bla dekomponering av metallorganiske forbindelser som kan avsette materiale på delene i apparatet. Slike målinger unngås på høytemperatur TGA oppsettet slik at denne holdes ren og gir mest mulig nøyaktige resultater.

Målingene beskrevet under ble primært gjort på høytemperatur TGA. Gassflyten gjennom ovnen ble holdt på 1.5 bar trykk både ved bruk av O₂ og N₂.

Målingene som hadde til hensikt å kartlegge oksygenabsorpsjons egenskapene til forbindelsene ble gjort i O₂. For å sikre mest mulig detaljerte målinger ble det brukt en oppvarmingshastighet på 1°C/min fra 25°C til 900°C.

Målingene gjort for å undersøke maksimalt oksygenopptak over tid ble gjort i både O₂ og N₂. Undersøkelsene ble gjort ved temperaturer mellom 200°C og 330°C.

Vanninnholdet i enkelte reaktanter ble bestemt ved TGA. Slike målinger er nødvendig for å bestemme forholdet mellom vann og kation slik at støkiometriske mengder kan veies ut. Disse målingene ble gjort med standard TGA.

2.2.4. Sveipelektronmikroskopi, SEM

I sveipelektronmikroskopi, SEM, bruker en elektronstråle til å studere prøver isteden for synlig lys slik som i vanlig, optisk mikroskopi. Elektronene har mye kortere bølgelengde enn synlig lys og kan derfor produsere bilder av små objekter ned til 0,5nm størrelse [29]. Et vanlig optisk mikroskop vil til sammenligning ikke ha større oppløsning enn omtrent 500nm [30].

SEM benyttes til å undersøke og generere bilder av overflaten på faste stoffer. Slike overflatestudier kan gi informasjon om sammensetning, porøsitet og overflate. Metoden er avhengig av at prøva som skal studeres er elektrisk ledende. Er prøva en isolator vil elektronene fra strålen hope seg opp i prøva slik at de fleste innkommende elektroner blir reflektert. Detektorene vil dermed registrere mange flere elektroner enn den er konstruert for og vil kun generere hvit støy i bildene som produseres. Målingene foregår som regel i høyvakuum. Om prøva er en dårligere elektrisk leder kan det introduseres vannmolekyler i atmosfæren slik at disse lader ut overflaten. Denne modusen kalles lavvakuum og kan gi brukbare bilder av isolatorer og dårlige elektrisk ledende materialer. Problemet kan også løses ved at ledningsevnen til prøva økes ved å dampe på en karbonfilm.

Elektronstrålen gir opphav til to typer elektroner ved vekselvirkning med prøva og begge gir informasjon om prøva ved SEM. Sekundærelektroner er elektroner som blir slått ut av prøven av primærelektronene fra strålen. Sekundærelektronene som blir detektert stammer altså fra prøva og ikke elektronstrålen. Ved høyvakuum detekteres disse av en *Everhart-Thornley* detektor, ET, og benyttes i SEM til å lage bilder av prøveoverflaten. Ved lavvakuum må det isteden benyttes en *Large Field* detektor, LFD.

Den andre typen elektroner er tilbakespredtelektroner. Dette er primærelektroner som blir spredt og avbøyd av atomene i prøva. Disse kan detekteres med en *solid state diode* detektor, SSD. En prøve bestående av tynge elementer vil gi opphav til flere tilbakespredtelektroner enn lette elementer. En prøve bestående av tunge atomer vil derfor fremstilles som lysere på et SEM-bilde enn en forbindelse bestående av lette atomer. Slik kan disse elektronene gi informasjon om komposisjonen av prøva.

Elektronstrålen vil slå løs elektroner i prøva. Disse elektronene vil bli erstattet av elektroner fra høyere skal. For at elektronet kan okkupere den lavere energitilstanden må det avgi energi. Energien blir frigitt i form av karakteristisk røntgenstråling, omtalt i kapittel 2.2.1. Denne strålingen er unik for atomet den emitteres fra og kan benyttes til å bestemme komposisjonen av prøven ved *Energy Dispersive Spectrometry*, EDS.[29]

2.2.4.1. Eksperimentelt; SEM

Analysene med sveipelektronmikroskopi ble utført på en FEI Quanta 200 FEG-ESEM i Forskningsparken, Gaustadbekkdalen.

Analyse ble utført på tabletter og av pulver festet på karbonteip. Og det var ofte nødvendig å benytte lavvakuum isteden for høyvakuum.

Ved EDS-analyse indikerte programvaren at forbindelsen kunne inneholdt andre elementer enn hva det var forventet at prøven bestod av. Dette skyldes overlappende topper og disse ble fjernet fra beregningene. I tillegg ble oksygen og karbon fjernet for å gi mer letthåndterlige data for metallene.

2.2.5. Ramanspektroskopi

Lys som sendes inn mot en prøve vil vekselvirke med elektronene i forbindelsen og vil bli spredt med frekvenser lik, lavere eller høyere enn den innkommende strålen. Disse typene spredning kalles henholdsvis *Rayleigh*-, *Stokes*- og *anti-Stokesspredning*. [31] Ramanspektroskopi benytter seg av denne effekten. Monokromatisk laserlys sendes mot en prøve, den reflekterte *Stokes*- og *anti-Stokesspredning* som registreres er unik for forbindelsen som bestråles. Denne endringen i frekvens skyldes en endring i energi gitt ved ligning (2.6):

$$E = h\nu \pm \Delta E \quad (2.6)$$

Der E er energien til den spredte strålen, h er Plancks konstant, ν frekvensen og ΔE endringen i energi. Energi endringen legges til hvis frekvensen til den spredte strålen øker og trekkes fra hvis den minker. Denne endingen i energi tilsvarer en endring i vibrasjons- eller rotasjonstilstanden til forbindelsen etter kvantemekanikkens lover. [32]

Ramanspektre blir ofte vist som antall fotoner som funksjon av bølgetall målt i cm^{-1} altså $1/\lambda$.

2.2.5.1. Eksperimentelt; raman

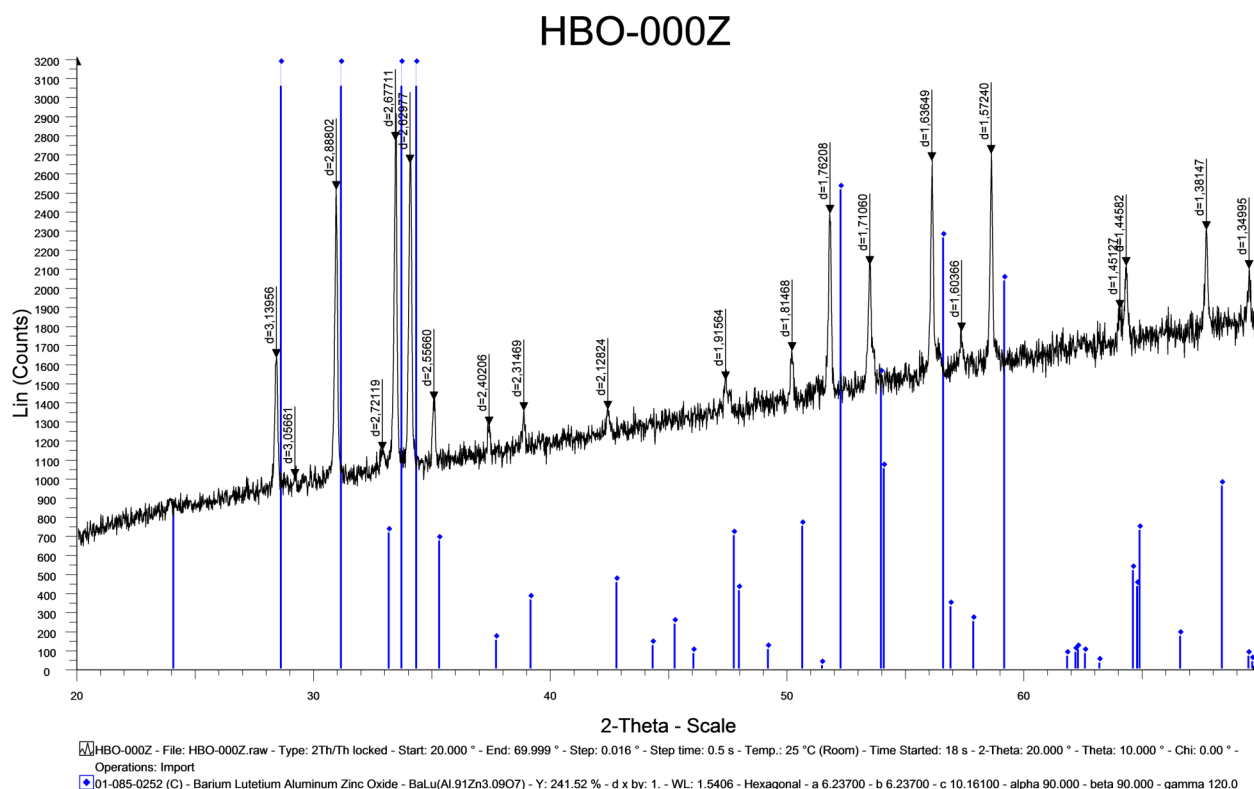
I denne studien ble det benyttet et Jobyn Yvon Horiba T64000 Raman instrument med en fast stoff Nd:YVO₄ laser med bølgelengder på 532nm og 695nm som lyskilde. Målingene av pulverne ble gjort i glassrør vanligvis brukt til målinger av kjernemagnetisk resonans, NMR.

3. Resultater

I dette kapitlet blir resultatene oppnådd i studien presentert. Kapitlet er delt inn i tre underkapitler. Det første tar for seg hypoteser rettet mot familien av forbindelser som en helhet, der undersøkelsene har blitt utført på moderstrukturen YBaCo_4O_7 . Det ble også gjort undersøkelser som var ment som referanse ved senere substitusjon. I de to siste kapitlene presenteres resultatene av undersøkelser som har blitt gjort for å kartlegge effekten av kjemisk substitusjon av kobolt med henholdsvis jern og sink.

3.1. YBaCo_4O_7

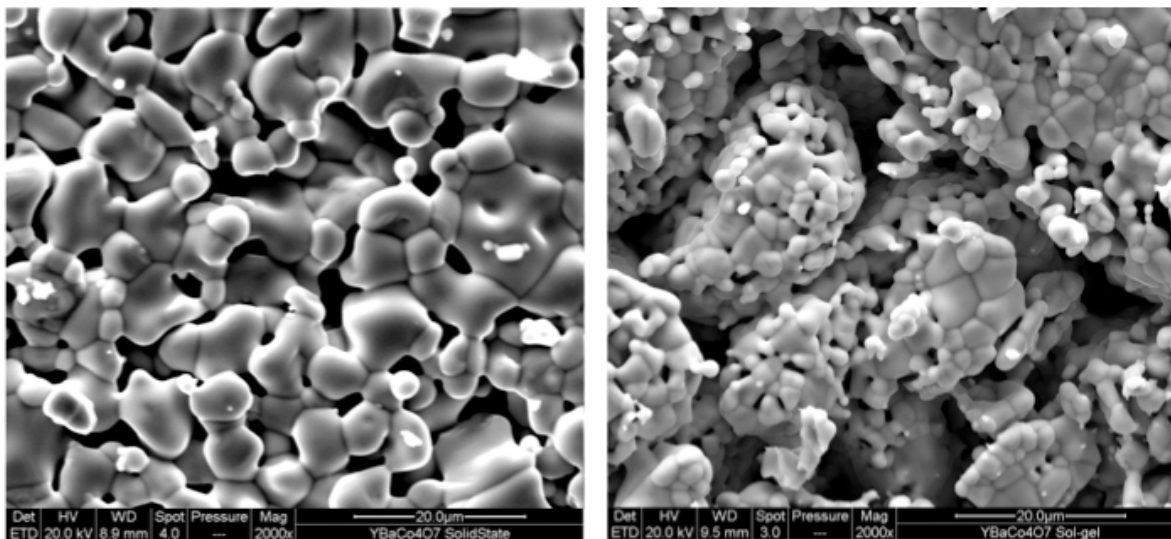
YBaCo_4O_7 ble syntetisert ved både kerammetoden og sol-gelmetoden. Undersøkelser med røntgendiffraksjon viste at ren fase av ønsket produkt var oppnådd ved begge syntesemetodene. Diffraktogrammet til prøven syntetisert ved kerammetoden er vist under i figur 3.1 for å illustrere hvordan et enfase diffraktogram av strukturen bør se ut. Bakgrunnen øker med 2θ grunnet fluorescens fra kobolt og jern i de jernsubstituerte fasene.



Figur 3.1: Diffraktogram (Cu K α stråling) av YBaCo_4O_7 syntetisert ved kerammetoden der intensitetene vises som funksjon av 2θ . De blå linjene indikerer hvor Braggrefleksjonen, ligger for ren YBaCo_4O_7 .

XRDdataene for forbindelsen syntetisert ved kerammetoden ble forfinet ved Le Bail-metoden med Jana2006. Forfiningene konvergente til enhetscelleparameterverdier $a = 6,294\text{\AA}$ og $c = 10,245\text{\AA}$. Dette stemmer svært godt med verdier tidligere rapportert der $a = 6,2982\text{\AA}$ og $c = 10,2467\text{\AA}$ [11].

Prøvene ble videre undersøkt ved SEM for å studere morfologi og sammensetning ved EDS. Som forventet viste det seg at prøven syntetisert ved sol-gelmetoden bestod av korn av mindre størrelse og er mer porøs enn materialer fremstilt ved kerammetoden. Dette stemmer godt med prinsippene diskutert i kapittel 2.1.2. Figur 3.2 viser de to prøvenes morfologi ved 2000x forstørrelse.

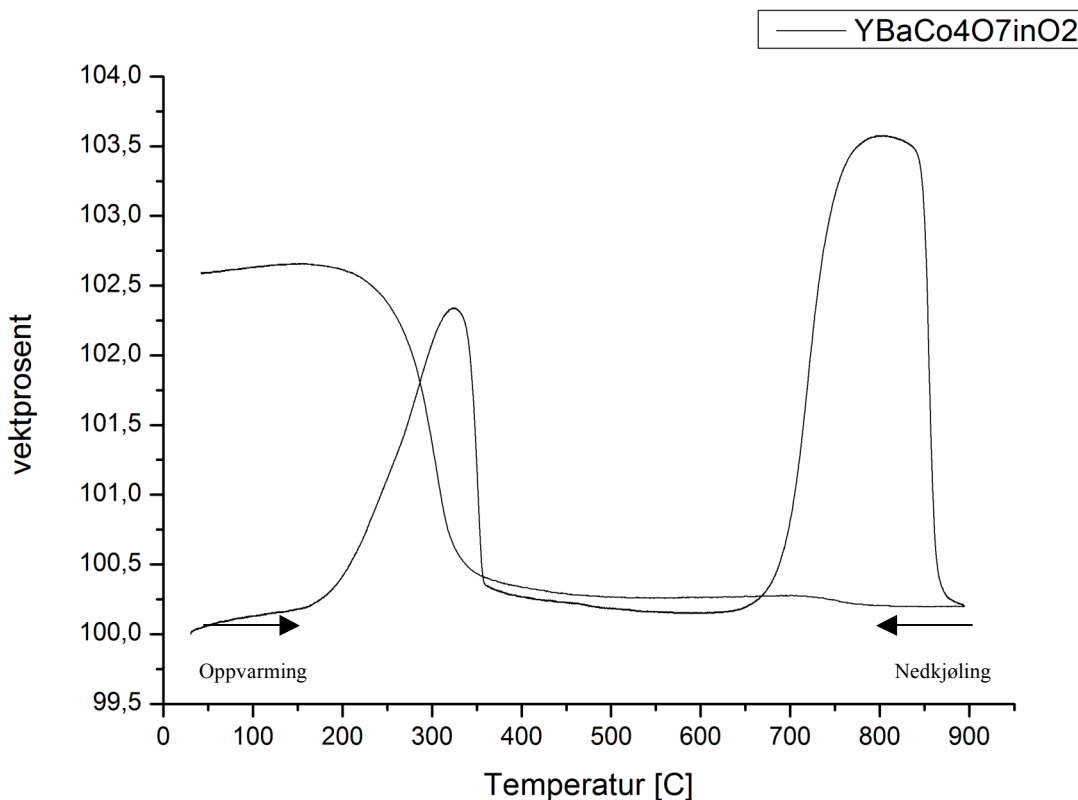


Figur 3.2: Mikrograf av morfologien til YBaCo_4O_7 -prøvene tatt ved 2000x forstørrelser. Til venstre vises YBaCo_4O_7 syntetisert ved kerammetoden og til høyre YBaCo_4O_7 syntetisert ved sol-gelmetoden.

Det ble også gjort EDS-analyser med sveipelektronmikroskopet for å undersøke komposisjonen til prøvene. Det ble gjort analyser av en større del av overflatene og enkeltvis korn for å undersøke homogeniteten i prøvene. Resultatene vist i tabell 3.1 samsvarer godt med det forventede forholdet 1:1:4 for yttrium, barium og kobolt i prøven syntetisert ved sol-gelmetoden. Prøven syntetisert ved kerammetoden har som forventet noe mer inhomogen fordeling av atomene, men forholdet er fortsatt relativt nært det forventede forholdet 1:1:4.

Tabell 3.1: Atomprosent av Y, Ba og Co i YBaCo_4O_7 ved keram- og sol-gelmetoden. EDS-analysen ble gjort av en større del av overflaten og på korn.

	A% yttrium	A% barium	A% kobolt
YBaCo_4O_7-overflate sol-gel	17,22	17,58	65,20
YBaCo_4O_7-korn sol-gel	17,87	17,63	64,50
YBaCo_4O_7-overflate keram	14,68	17,41	67,91
YBaCo_4O_7-korn keram	19,61	17,18	63,21
YBaCo_4O_7 optimal	16,67	16,67	66,67



Figur 3.3: Vektendring i prosent som funksjon av temperatur for YBaCo₄O₇ syntetisert ved kerammetoden. Analysen er gjort ved sakte oppvarming ved 1°C/min til 900°C i oksygenatmosfære. Prøven har så blitt holdt ved denne temperaturen en halv time før nedkjøling til romtemperatur. Pilene indikerer oppvarming og nedkjøling.

Termogravimetrisk analyse ble gjort for å undersøke oksygenabsorpsjonsegenskapen til YBaCo₄O₇. Disse analysene ble gjort på prøven syntetisert ved kerammetoden. Den første analysen ble gjort for å kartlegge temperaturområdene hvor prøven absorberer og desorberer oksygen, samt dekomponering. TGA-kurven er vist i figur 3.3.

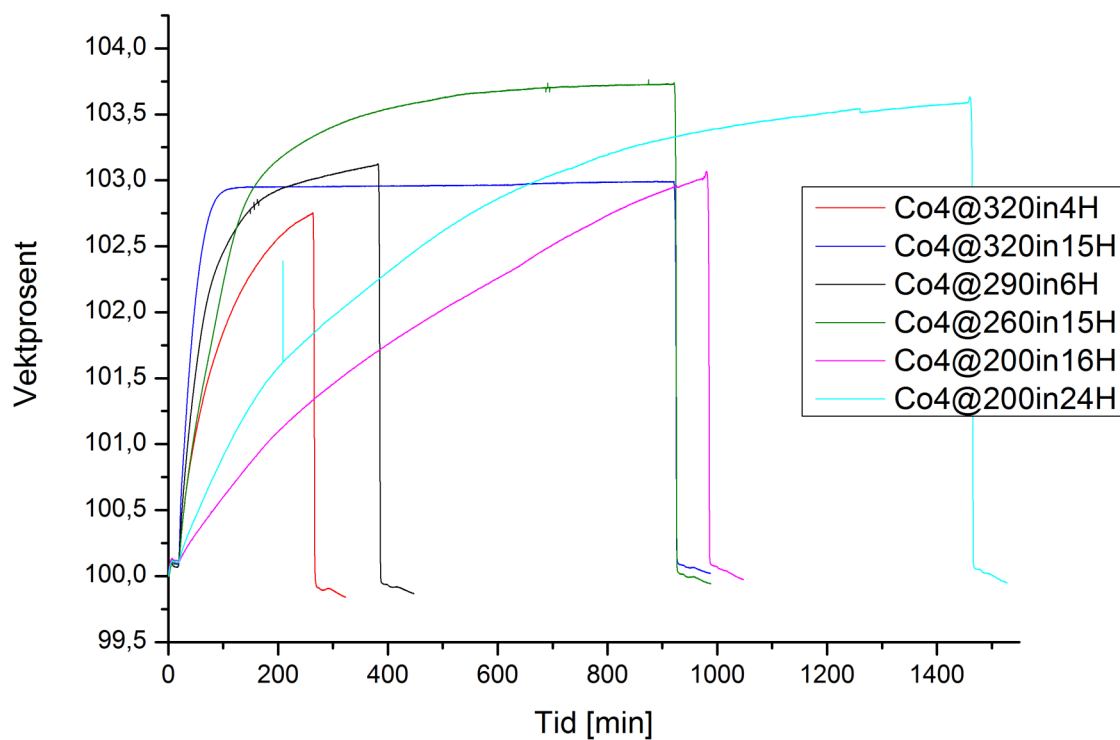
Analysen viser at oksidasjonen av prøven starter ved omlag 197°C, når et maksimum på 102,3% ved 326°C og dekomponerer ved 692°C. Etter dekomponering dannes tilsynelatende en O₇-fasen igjen ved 900°C. Ved nedkjøling vil prøven igjen absorbere oksygen ved ca 400°C, men er

kinetisk hindret i å desorbere oksygenet når prøven blir kjølt ned til romtemperatur. Oksygenet forblir dermed lagret i strukturen.

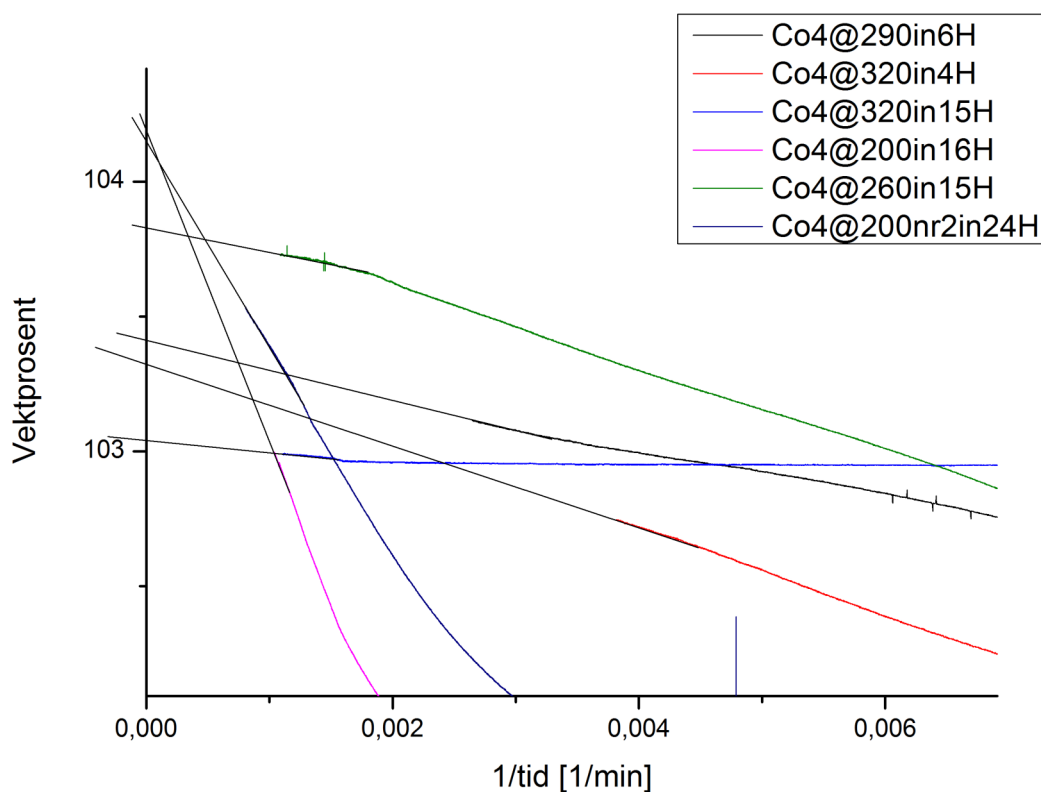
En komplimenterende analyse ble gjort for å kartlegge oksygenlagringskapasiteten til materialet ved forskjellige temperaturer som funksjon av tid. Bakgrunnen for analysen var å undersøke om analysen vist i figur 3.3. angir den maksimale oksygenlagringskapasiteten til materialet eller om den vil øke ytterligere over tid ved en optimal temperatur. Det var ønskelig å finne oksygenkapasiteten ved likevekt. Prøven ble først varmet i nitrogenatmosfære til 200 °C for så å bli varmet i oksygenatmosfære til valgt analysetemperaturen og holdt ved denne i en periode fra fire til tjuefire timer. Prøven ble så varmet i nitrogen til 500 °C og så kjølt til romtemperatur. Analyser ble gjort ved 320°C, 290 °C, 260 °C og 200°C og resultatene er vist i figur 3.4. Det ble gjort ekstra målinger ved 320 °C og 200 °C fordi det første tidsintervallet ble ansett til å være for kort. Målingene viser en generell trend der absorpsjonsraten øker med økende temperatur. Målingen ved 320 °C i fire timer følger derimot av ukjent grunn ikke trenden. Det har ikke blitt fastslått om oksygentilgangen har variert på grunn av gasshastighet, prøve mengde eller prøveholder. Dataene er plottet som vektøkning mot 1/tid og lineæreksapolert til 1/tid lik null for å gjøre et estimat for oksygenlagringskapasiteten om prøven ble holdt i oksygen uendelig lenge. Resultatet av ekstrapoleringen er vist i tabell 3.2., mens selve ekstrapoleringen er vist i figur 3.5. Verdiene ekstrapolert til uendelig tid er som ventet noe høyere enn de maksimale målte verdiene av vektendringen.

Tabell 3.2: Oksygenlagringskapasitet for $YBaCo_4O_7$ ved 320°C, 290°C, 260°C og 200°C ved 1/tid= 0 og høyeste måleverdi. Dataene er gitt med forskjellig nøyaktighet fordi dataene ble målt på to forskjellige måter med forskjellig nøyaktighet.

Temperatur [°C]	Vektprosent ekstrapolert(1/tid=0)	Vektprosent t= målt
320 (4 timer)	103,3	102,74
320 (15 timer)	103,0	102,99
290 (6 timer)	103,4	103,12
260 (15 timer)	103,8	103,73
200 (16 timer)	104,2	103,00
200 (24 timer)	104,2	103,53



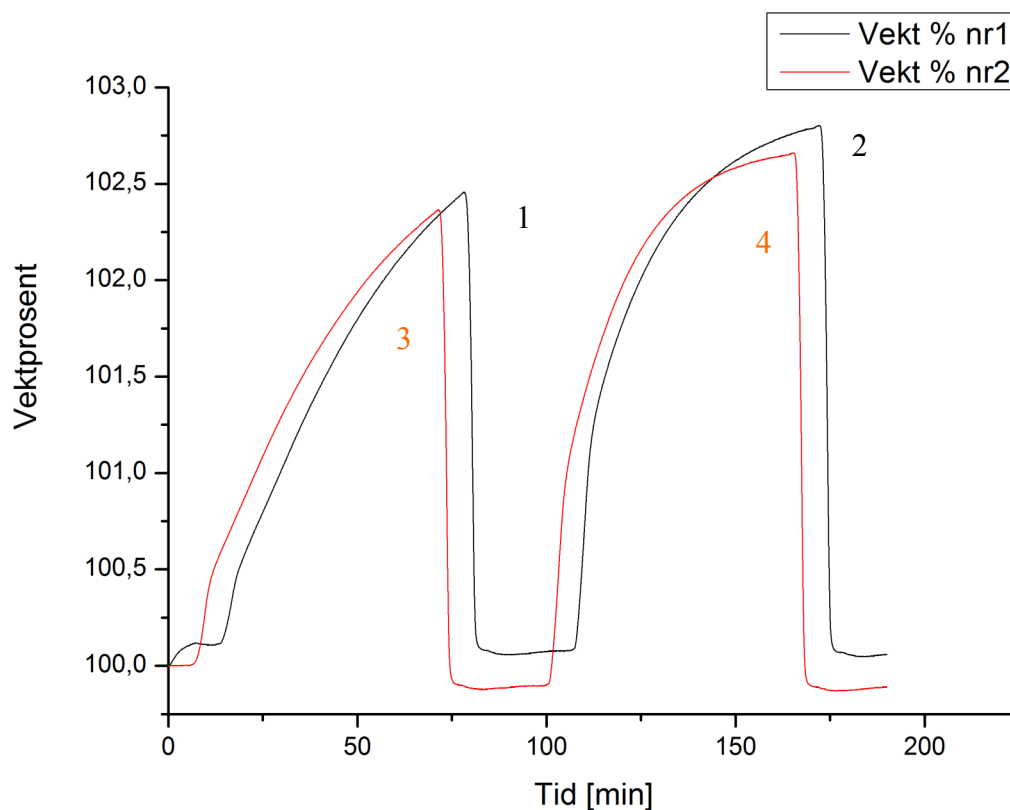
Figur 3.4: Oksygenlagringskapasitet som funksjon av tid for YBaCo_4O_7 ved 320°C , 290°C , 260°C og 200°C i oksygenatmosfære. Oppvarmingshastighet $25^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figur 3.5: Oksygenlagringskapasitet målt som funksjon av $1/tid$ for $YBaCo_4O_7$ ved $320^\circ C$, $290^\circ C$, $260^\circ C$ og $200^\circ C$ i oksygenatmosfære. Figuren viser en del avtemperatur området for å vise ekstrapoleringene til $1/tid = 0$ på en best mulig måte. Ekstrapoleringen er vist som svarte forlengelser av målte data.

Det viste seg å være mindre variasjoner i oksidasjonskapasiteten ved samme temperatur. Det ble derfor gjort en analyse der målingene ved $320^\circ C$ ble gjentatt ved samme fire ganger med nedkjøling i nitrogen til $200^\circ C$. Ved disse målingene ble holdetiden satt til en timer. Målingene ble gjort i to sekvenser på grunn av begrensinger på apparatet og er vist som overlappende grafer i figur 3.6. Forskjellen i plassering i x og y retning for grafen skyldes at vekten ble nullet ut ved $200^\circ C$ og ikke ved romtemperatur før andre del av analysen. Raten og vektendringen er forskjellig mellom oksidering 1 og 2 og mellom 3 og 4. Men ved oksidering 1 og 3 og for 2 og 4

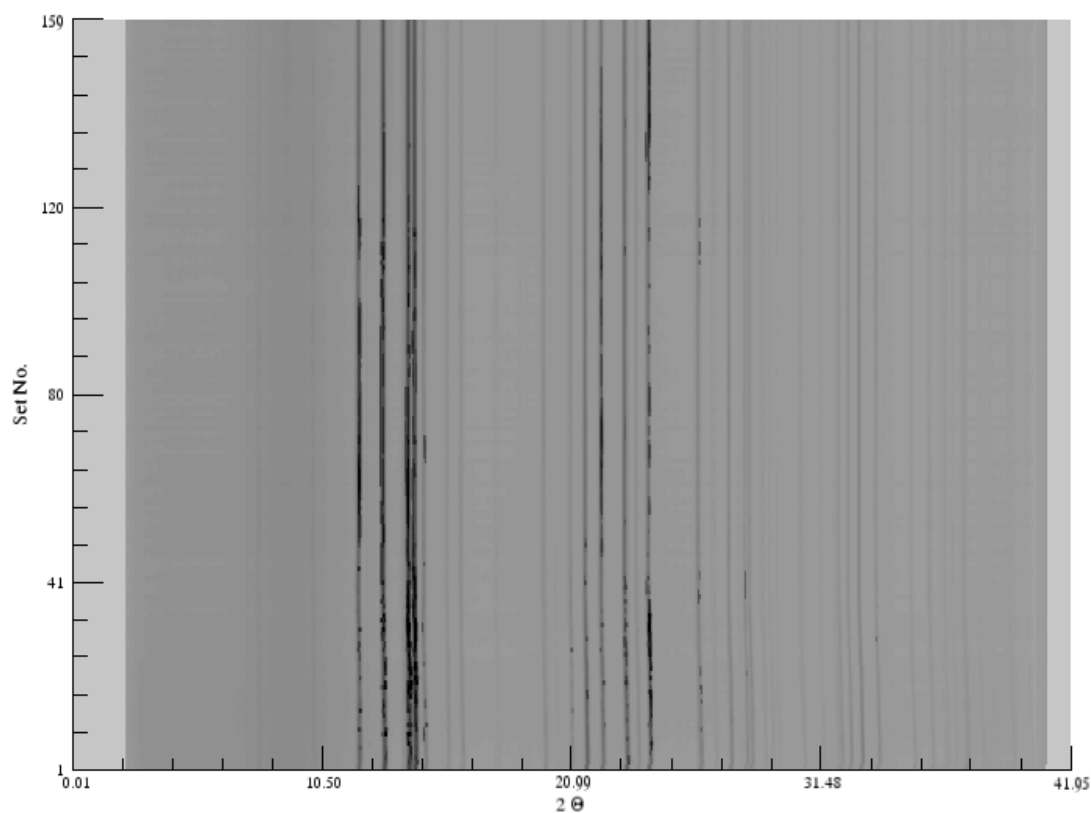
er raten og vektendringen omtrent identisk. Dette illustreres tydelig i figur 3.6. der de to repetisjonene tilnærmet overlapper hverandre.



Figur 3.6: YBaCo_4O_7 varmet opp i oksygenatmosfære fra 200°C til 320°C for så å kjøles ned til 200°C i nitrogenatmosfære. Målingen er gjentatt fire ganger. Oksidasjon 1 og 2 er vist som svarte nummer, mens oksidasjon 3 og 4 som røde.

YBaCo_4O_7 ble studert ved *in situ* synkrotron røntgendiffraksjondiffraksjon. Prøven ble varmet opp fra romtemperatur til 620°C i oksygenatmosfære i løpet av en time. Prøven ble så holdt ved denne temperaturen i en time før nedkjøling til romtemperatur. Det ble tatt opp et synkrotron røntgendiffraktogram hvert andre minutt slik at strukturendringer kan registreres som funksjon av temperatur. Den preparerte prøven bestod av for store korn slik at forholdet mellom

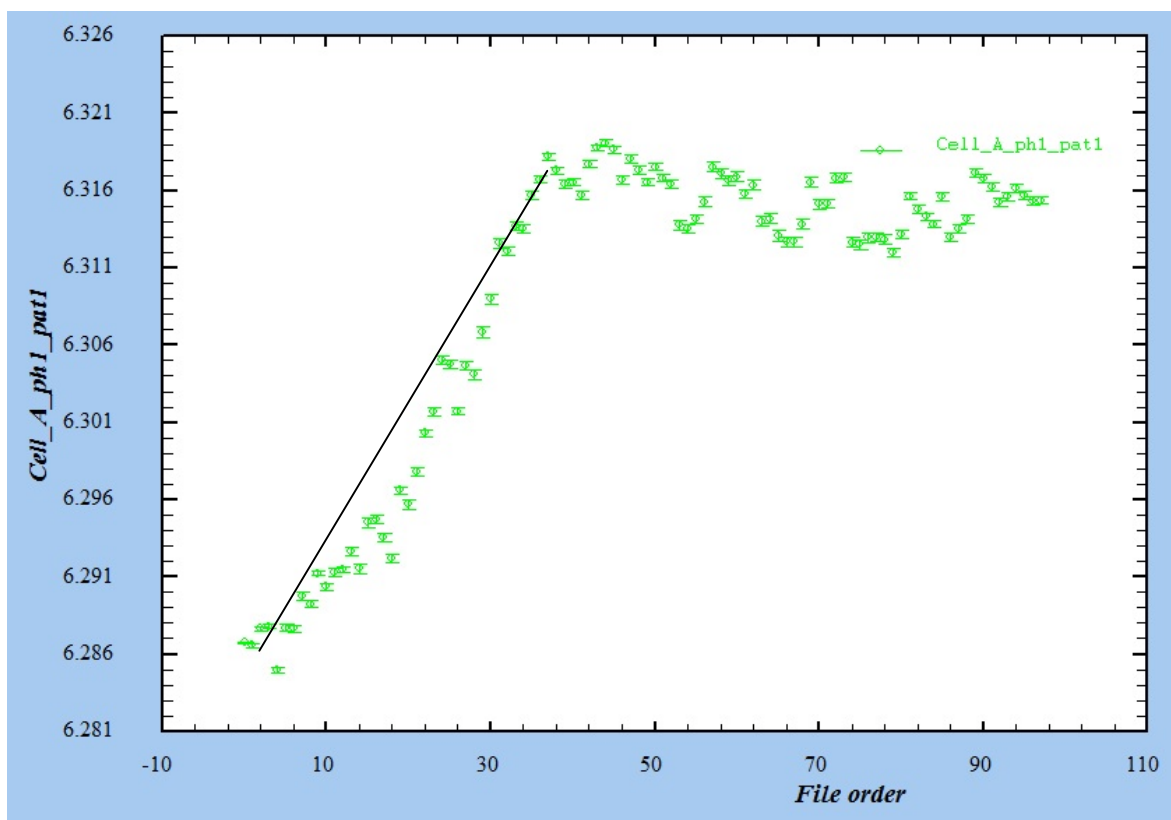
braggrefleksjonene ikke ble tilsvarende for hvert diffraktogram. Dette kan sees i den topografiske oversikten vist i figur 3.7. der alle diffraktogrammene fra undersøkelsen er vist sett langs med z-aksen. De mørke linjene langs y-aksen indikerer at diffraktogrammene inneholder de samme braggrefleksjonene. Linjenes varierende intensitet skyldes uregelmessigheter i partiklene.



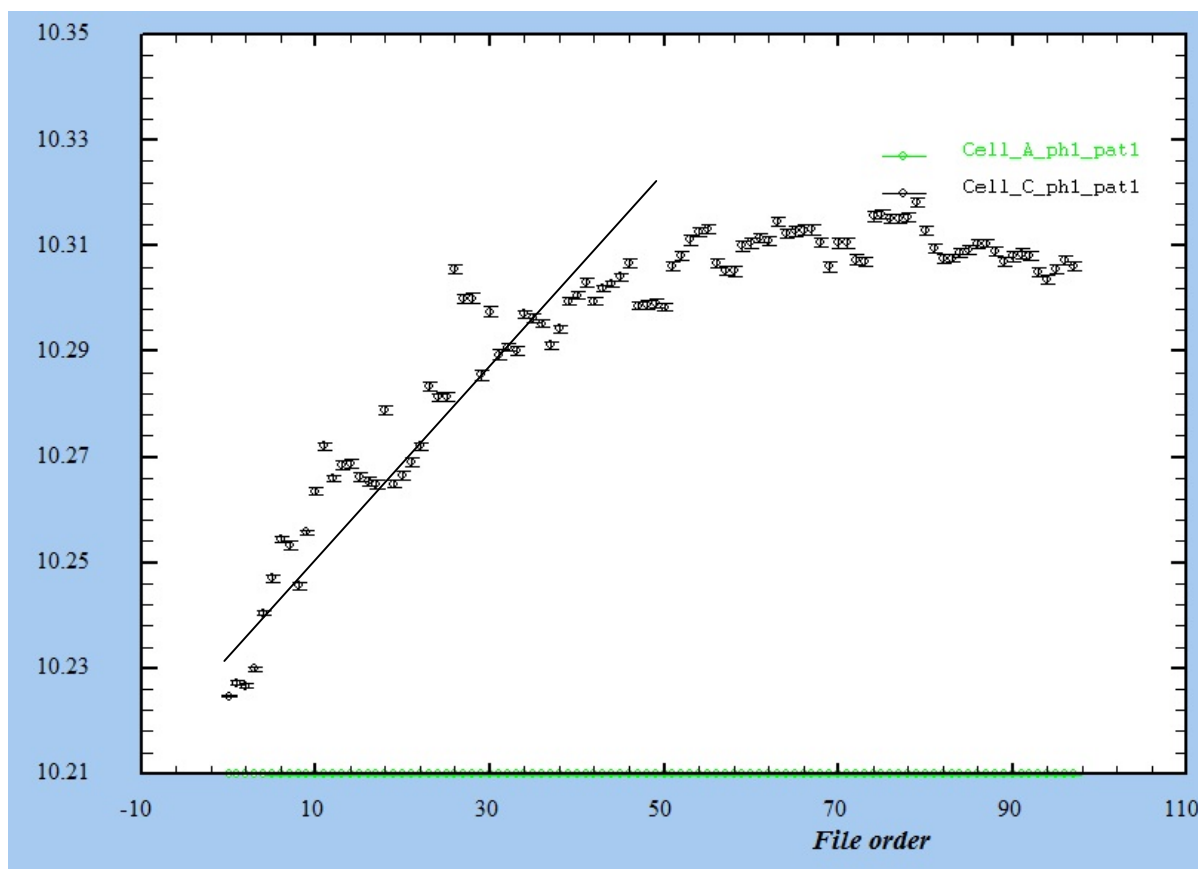
Figur 3.7: Topografisk oversikt av diffraktogrammer registrert under oppvarming av YBaCo_4O_7 fra romtemperatur til 620°C i oksygenatmosfære $\lambda = 0,66074\text{\AA}$. Romtemperatur ved $y = 0$, 620°C nås ved $y = 33$.

Det ble gjort Rietveldforfininger for de 99 første diffraktogrammene, men på grunn av de variasjonene i de relative intensitetene for braggrefleksjonene ble bare enhetscelleparametrene a og c forfinet under den sekvensielle forfining. Dette resulterer i større spredning av de beregnede enhetscelleparametrene fra forskjellige diffraktogrammer. Det ble forsøkt å forfine kurveprofilen, men dette resulterte i divergens. De beregnede enhetscelleparametrene ved Rietveldforfiningen er vist i figur 3.8., 3.9. og 3.10 og viser en økning av enhetcellen fra romtemperatur til 620 °C. a -aksen øker fra omlag 6,286 Å til 6,316 Å ved 620 °C, mens c øker fra 10,22 Å til 10,30 Å og volumet øker fra 350,1 Å³ til 355,8 Å³.

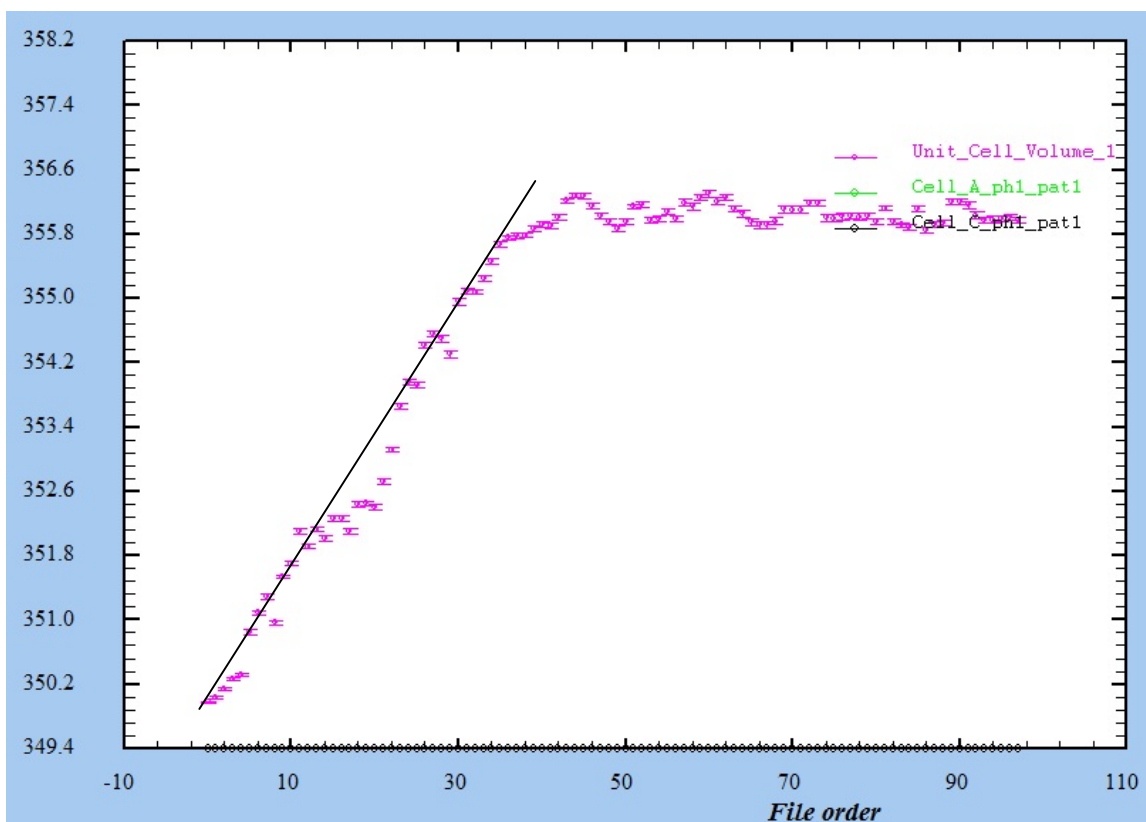
Økningen av enhetscelleparametrene skyldes antagelig termisk utvidelse. Men i figur 3.8 til 3.10 kan det ved omlag 320 °C, diffraktogram 15, se en nedgang i økningen i form av en knekk på kurven. Denne nedgangen i enhetscelleekspansjon skyldes antagelig oksygendesorpsjon.



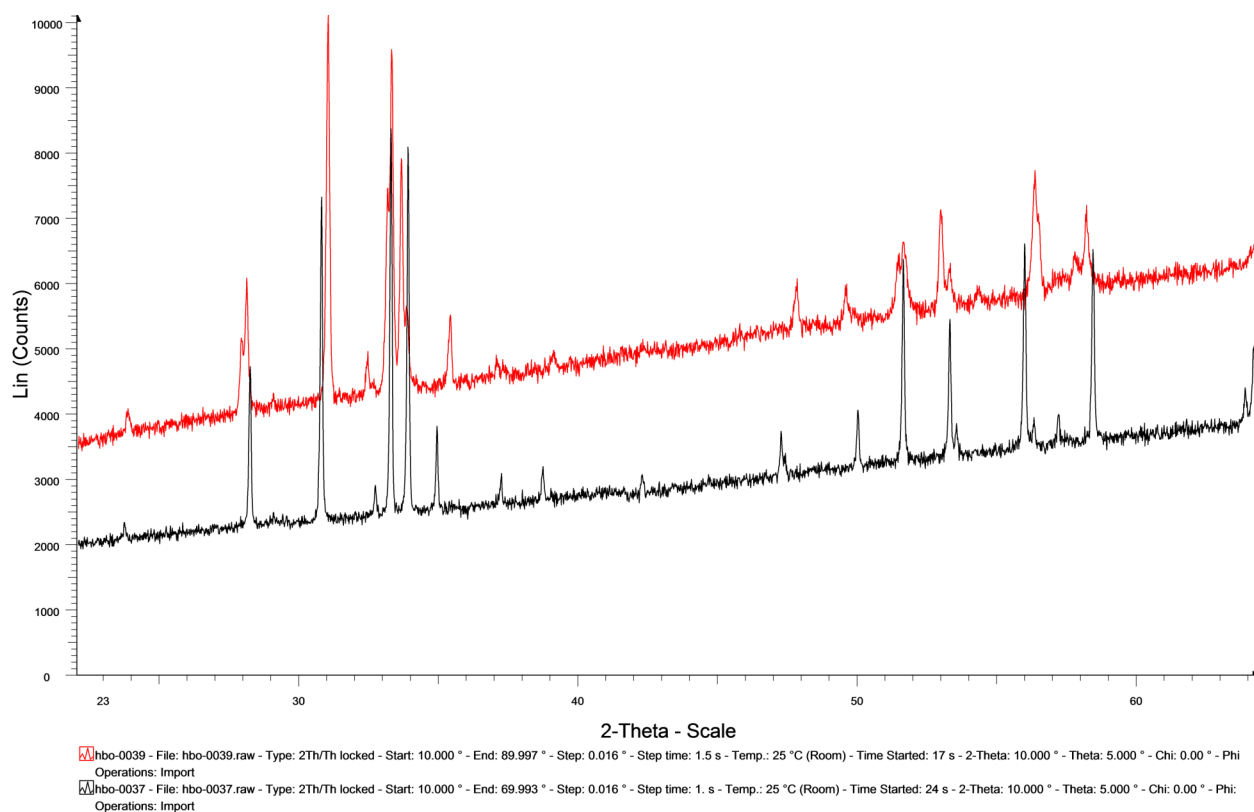
Figur 3.8: Enhetcelleparameteren a [\AA] som funksjon av temperatur for YBaCo_4O_7 forfinet ved Rietveldmetoden. Diffraktogram 0 tilsvarer romtemperatur. Temperaturen øker med omlag 20°C per diffraktogram opp til diffraktogram 33 der temperaturen er konstant 620°C . Den svarte linjen er tegnet inn for enklere å se endring av kurven.



Figur 3.9: Enhetscelleparameteren c [Å] som funksjon av temperatur for YBaCo_4O_7 forfinet ved Rietveldmetoden. Diffraktogram 0 tilsvarer romtemperatur. Temperaturen øker med omlag 20°C per diffraktogram opp til diffraktogram 33 der temperaturen er konstant 620°C . Den svarte linjen er tegnet inn for enklere å se endring av kurven.



Figur 3.10: Volumet av cellen [\AA^3] som funksjon av temperatur for YBaCo_4O_7 forfinet ved Rietveldmetoden. Diffraktogram 0 tilsvarer romtemperatur. Temperaturen øker med omlag 20°C per diffraktogram opp til diffraktogram 33 der temperaturen er konstant 620°C . Den svarte linjen er tegnet inn for enklere å se endring av kurven.



Figur 3.11: Diffraktogram (Cu $K\alpha$ stråling) av enfase YBaCo_4O_7 (svart) og $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.x}$ der intensitetene vises som funksjon av 2θ .

Den høyoksiderte $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.x}$ sammenlignes med YBaCo_4O_7 i figur 3.11.

Røntgendiffraktogrammene ble innsamlet før og etter oksidering og viser en endring av refleksjonene til den høyoksiderte fasen. Toppene blir bredere og splittes til flere topper. Refleksjonene blir også skiftet i forskjellig retning, refleksjonen ved 31° blir skiftet til lavere vinkel mens refleksjonene ved 34° blir skiftet til høyere vinkel. $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.x}$ er sannsynligvis den samme fasen som Créon et al. [10] melder med romgruppe $\text{Ccm}2_1$.

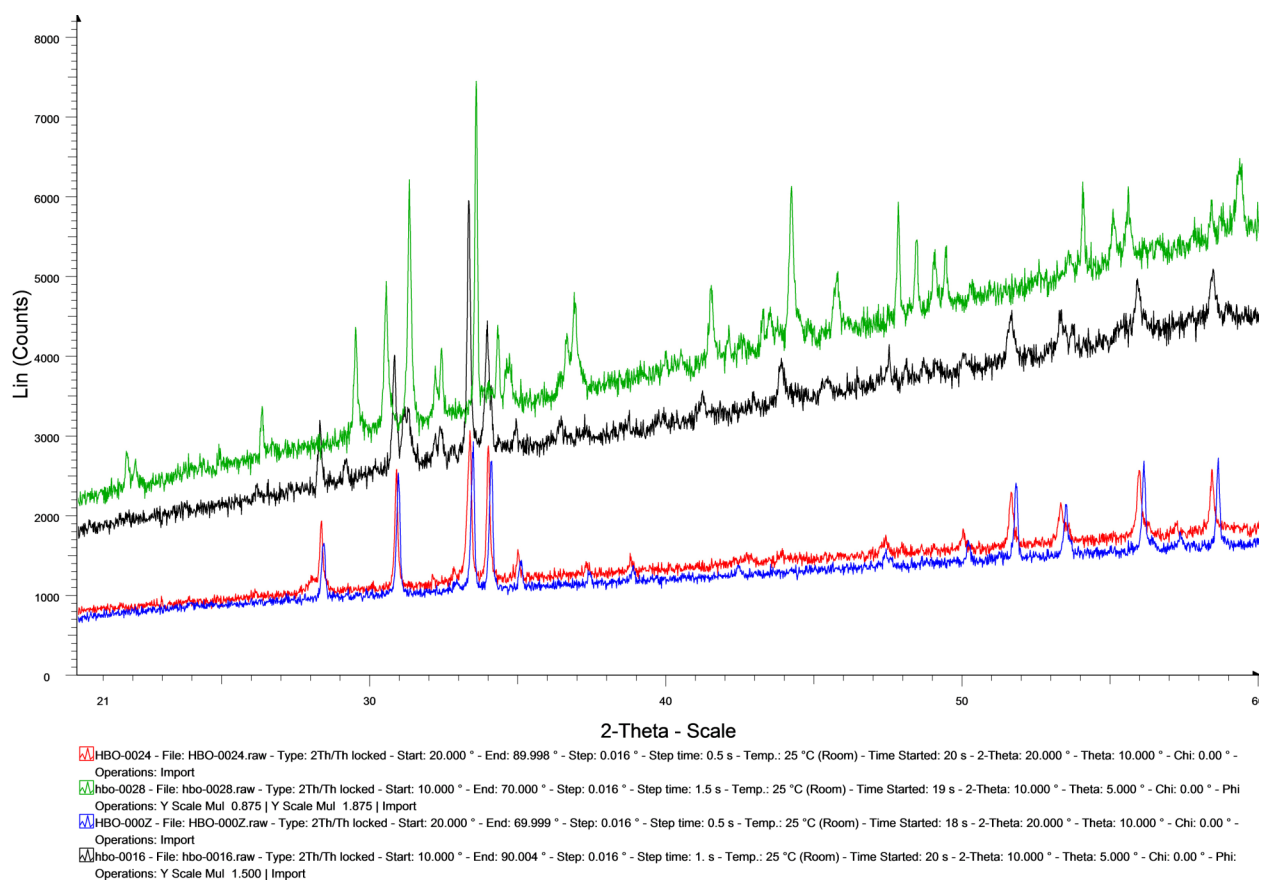
Det ble gjort forsøk på målinger med ramanspektroskopi for å kartlegge om de absorberte oksygenene i den høyoksiderte prøven $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.x}$ kan bindes i fasen som peroksidanioner.

Målingene var dessverre mislykkede fordi laseren som var tilgjengelig ikke kunne generere stråling med passende bølgelengde for dette systemet.

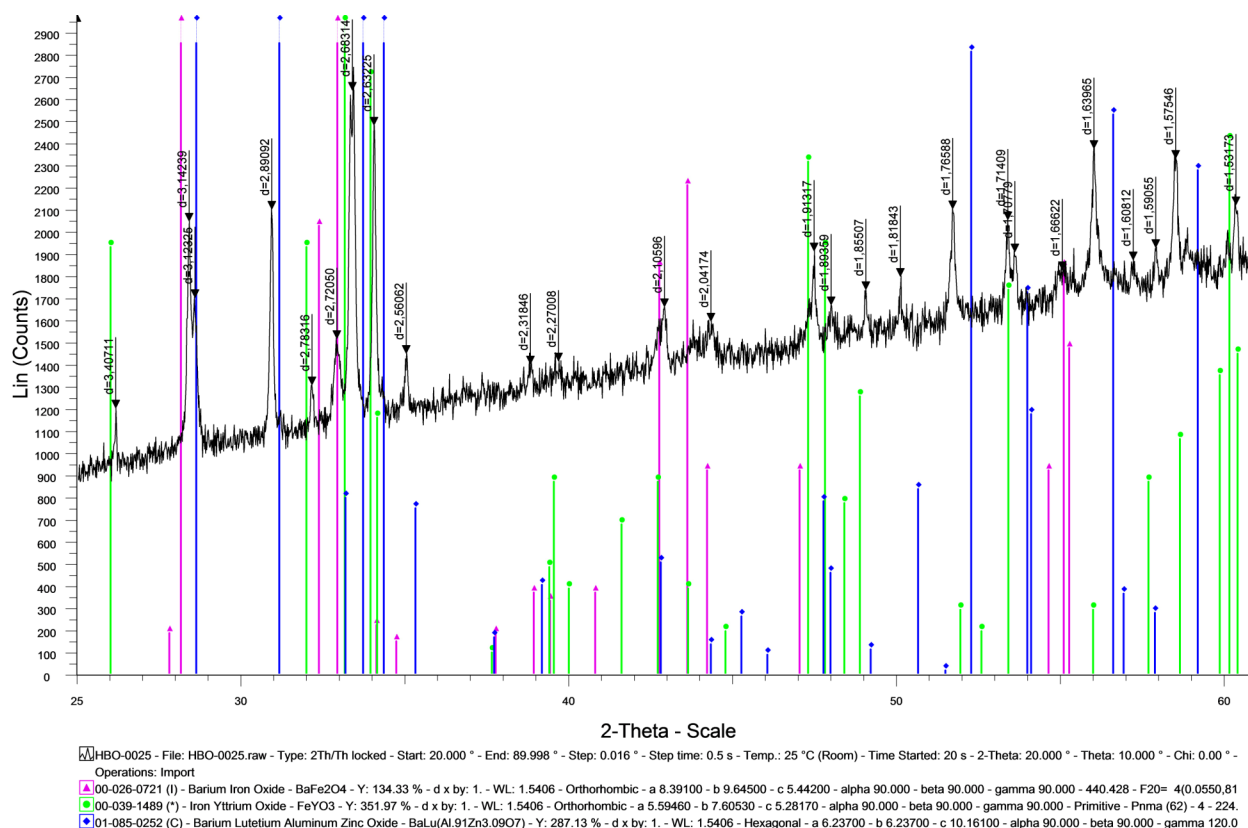
3.2. Jernsystemet

Det ble forsøkt å syntetisere faser der jerninnholdet overskrider substitusjonsgrensen på 1.0 i $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ -systemet meldt av Hao et al. [16]. Denne antagelsen baserer seg på at jern foreligger i treverdige oksidasjonstilstand i strukturen og dermed kun kan okkupere Co^{3+} -plassen. Det er derfor interessant å undersøke om det er mulig å substituere jern på Co^{2+} -plassen dersom ladningen til jern kan reduseres til 2+. Det ble i dette arbeidet forsøkt å syntetisere slike faser i luft, nitrogenatmosfære og i evakuerte kvartsampuller. Syntetisen av $\text{YBaCo}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_7$ og $\text{YBaCo}_{2.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_7$ viste seg å ikke være mulig i luft, mens fasene med lavere jerninnhold (x) ble syntetisert faserene som forventet. Det ble ansett at det ville være enklere å oppnå toverdige jern i en mindre oksiderende atmosfære enn luft. Det ansett at syntese i nitrogenatmosfære og i evakuerte kvartsampuller kunne muliggjøre syntese av ønsket fase. Det ble oppnådd relativt rene faser av $\text{YBaCo}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_7$ og $\text{YBaCo}_{2.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_7$ i nitrogen mens syntesene i ampuller var mislykket. Figur 3.12 viser $\text{YBaCo}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_7$ syntetisert i luft, vakuum og nitrogen sammenlignet med enfase av YBaCo_4O_7 . Figuren viser at det har blitt tilnærmet ren fase av prøven syntetisert i nitrogen atmosfære, men med noen få svake ekstra refleksjoner. Denne prøven skiller seg fra prøvene syntetisert i luft og vakuum som derimot har av en god del ekstra refleksjoner. Det kan se ut til at fasen syntetisert i luft delvis kan bestå av ønsket fase og en god del urenheter.

Evaluerings av XRDdata for $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ syntetisert i nitrogen viser yttrium, barium og jernurenheter, se figur 3.13. Dette viser at fullstendig inkorporering av to formelenheter jern ikke er oppnådd.



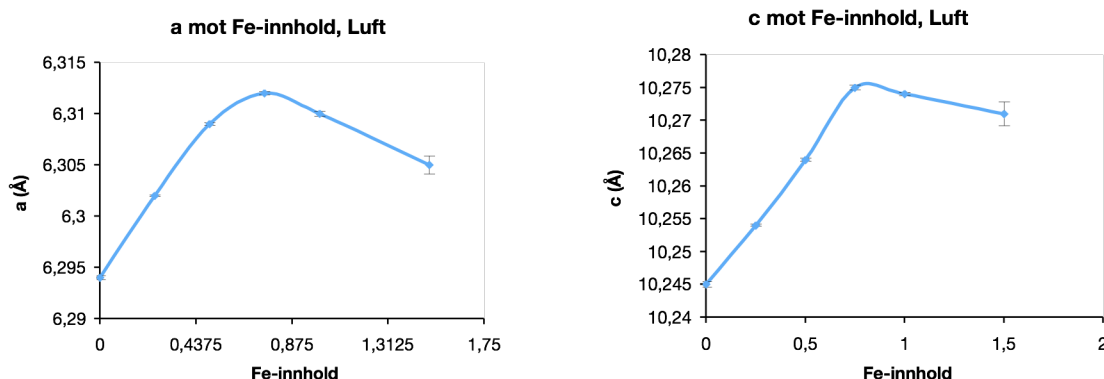
Figur 3.12: Diffraktogram av $\text{YBaCo}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_7$ syntetisert i vakuum (grønn), luft (svart) og nitrogen (rød) der intensitetene vises som funksjon av 2θ . Diffraktogrammene sammenlignes med enfase YBaCo_4O_7 tidligere vist i kapittel 3.1, og er her vist i blått.



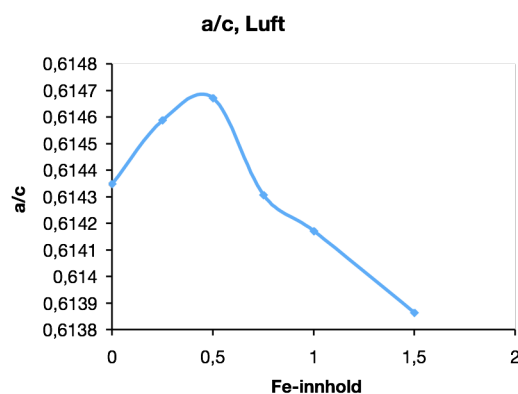
Figur 3.13: Diffraktogram av $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_1\text{O}_7$ syntetisert i nitrogen der intensitetene vises som funksjon av 2θ . De blå linjene viser Braggrefleksjoner for $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_1\text{O}_7$, de rosa viser refleksjoner fra BaFe_2O_4 urenheter og de grønne FeYO_3 urenheter.

Det ble gjort Le Bail-forfininger på fasene syntetisert i luft og i nitrogen for å bestemme enhetcelleparametrene til hver fase. Parametrene er vist som funksjon av jerninnhold for de to forskjellige atmosfærene. Celleparametrene fra forfininger av fasene syntetisert i luft er vist i figur 3.14. Det ble ikke oppnådd konvergens for $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ på grunn av fler fase situasjonen. Diffraktogrammene og enhetcelleparameterberegningene viser at fasene med høyt jerninnhold ikke er oppnådd. Det er forventet jevn trend i endring av enhetcelleparametre dersom rene faser var oppnådd. I dette tilfellet oppserves jevn utvidelse av enhetcellen slik som fra $x=0$ til 0.75

se figur 3.14. Figuren indikerer dermed at $x=1.0$ prøven ikke er faseren. For å kunne sammenlignet enhetcelledimensjonene på samme nøyaktighetsnivå som for fasene syntetisert i nitrogen ble antall parametre i Le Bail-forfiningen redusert til Gaussprofil (U,V og W) og sycos (høydefeil) i tillegg til enhetscelleparametrene.

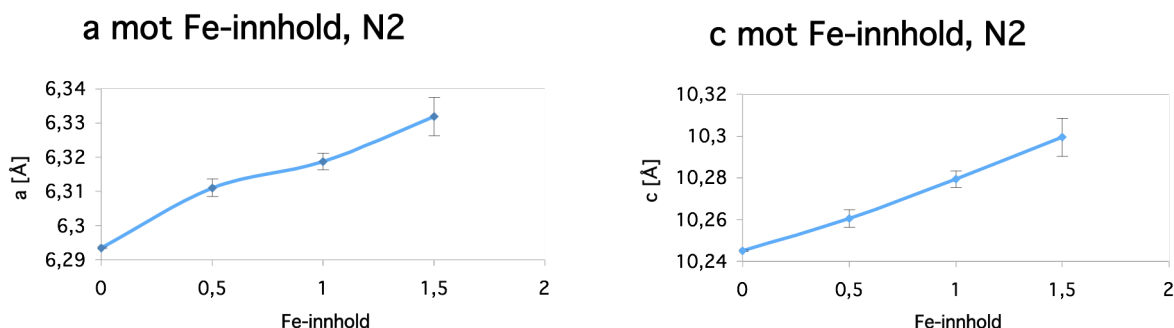


Figur 3.14: Celleparametrene a (til venstre) og c (til høyre) [\AA] forfinet ved Le Bail-meoden for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ der $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ og 1.5 er syntetisert i luft. Kun bakgrunnspolynom, gaussprofil og korreksjon for høydefeil, sycos, ble forfinet i tillegg til enhetscelleparametrene. Usikkerheten i beregningene er vist som feilfelt.

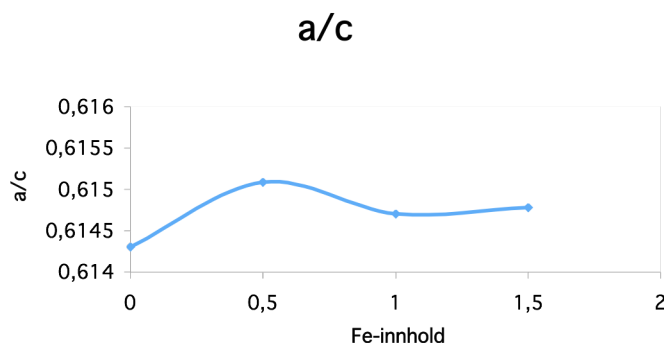


Figur 3.15: a/c -forholdet for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ der $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ og 1.5 syntetisert i luft. Kun bakgrunnspolynom, Gaussprofil og korreksjon for høydefeil, sycos, ble forfinet i tillegg til enhetcelleparametrene.

De ble gjort forfininger for prøvene syntetisert i nitrogenatmosfære med forskjellige parametre. XRD-dataene ble først forfinet med Pseudo-Voightprofil, shift og sycos i tillegg til enhetcelleparametrene. Resultatene av disse forfiningene viste lineær ekspansjon av enhetcelleparametrene frem til $\text{YBaCo}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_7$. Det ble derfor antatt at det var mulig å syntetisere prøver med jerninnhold over 1.0. Resultatene fra forfiningene er vist i figur 3.16. og figur 3.17. Dersom kurven hadde flatet ut etter sammensetningen $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ ville en antatt at disse fasene bestod av $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ og urenheter. Enhetcellen vil kun øke hvis mer jern blir inkorporert i prøven.



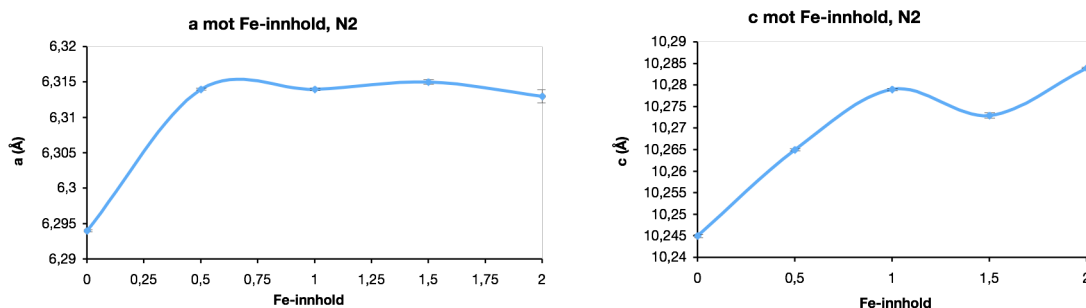
Figur 3.16: Celleparametrene a (til venstre) og c (til høyre) [Å] forfinet ved Le Bail-meoden for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ der $x = 0.5, 1.0$ og 1.5 er syntetisert i nitrogen. Resultatene er sammenlignet med parametrene for $x=0$ syntetisert i luft. Bakgrunnspolynom, Pseudo-Voightprofil og korreksjon for høydefeil, sycos og shift, ble forfinet i tillegg til enhetcelleparametrene.



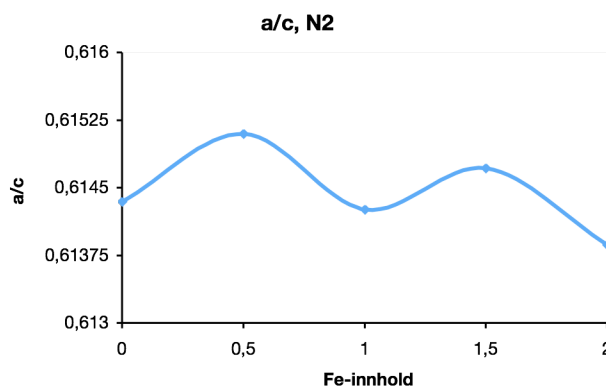
Figur 3.17: a/c for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ der $x=0.5, 1.0$ og 1.5 syntetisert i nitrogen. Resultatene er sammenlignet med parametrene for $x=0$ syntetisert i luft. Bakgrunnspolynom, Pseudo-Voightprofil og korreksjon for høydefeil, sycos og shift, ble forfinet i tillegg til enhetcelleparametrene.

Det var vanskelig å få forfiningene til å konvergere når mange parametre skulle optimeres. Det ble for eksempel ikke oppnådd konvergens for $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ med disse parameteren. Det var spesielt vanskelig å oppnå konvergens for Lorentzianbidraget av Pseudo-Voightprofilen og

samtidig forfining av sycos og shift. Det ble derfor bestemt at antall parametere skulle reduseres slik at konvergens enklere kunne oppnås og at forfiningene kunne sammenlignes direkte. Resultatene av forfiningene av Gaussprofil, sycos, bakgrunnspolynom og enhetscelleparametere er vist i figur 3.18. og 3.19. Det er ikke like tydelig fra disse forfiningene at enhetcellen utvides med økende jerninnhold. Det kan sees en økning av a-aksen og en nedgang i c-aksen for $\text{YBaCo}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_7$. For $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ øker c-aksen mens a-aksen minker. Ut i fra usikkerhetsbetraktninger for forfiningene kan det antas at resultatene med kun optimering av Gaussprofil, sycos, bakgrunnspolynom og enhetscelleparametre sannsynligvis er de mest riktige. Det er allikevel vanskelig å avgjøre ut i fra disse dataene om det er disse sammensetningen som reelt har blitt syntetisert eller om det isteden er dannet $\text{YBaCo}_{3.0}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_7$ og urenheter.



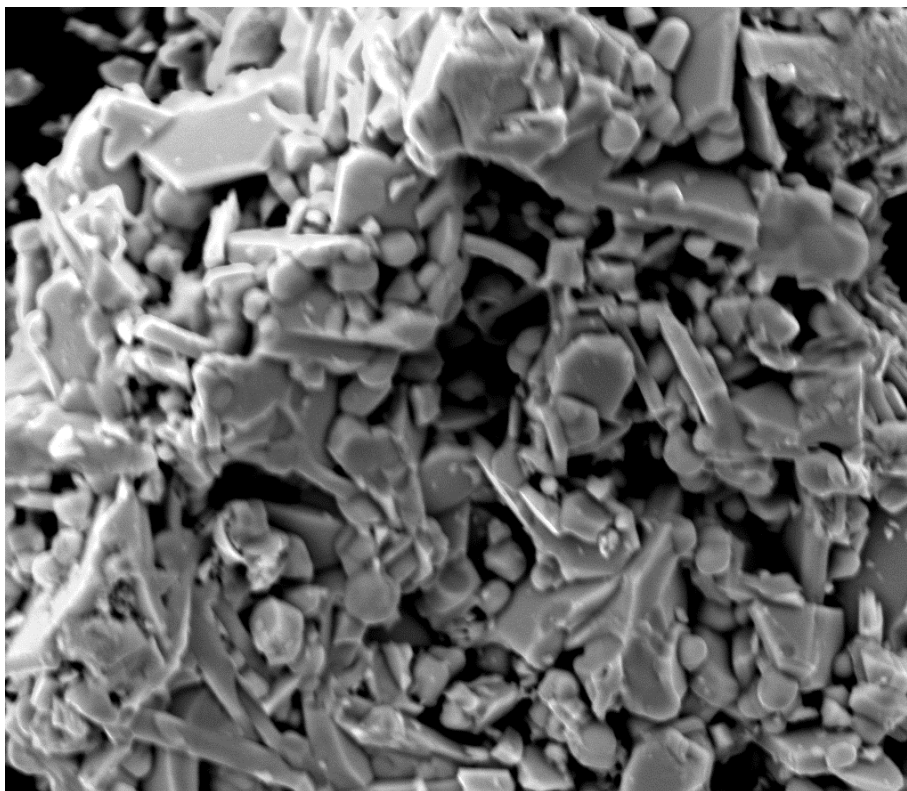
Figur 3.18: Celleparametrene a (til venstre) og c (til høyre) [\AA] forfinet ved Le Bail-meoden for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ der $x = 0.5, 1.0, 1.5$ og 2.0 syntetisert i nitrogen. Resultatene er sammenlignet med parametrene for $x=0$ syntetisert i luft. Bakgrunnspolynom, Gaussprofil og korreksjon for høydefeil sycos, ble forfinet i tillegg til enhetscelleparametrene.



Figur 3.19: a/c for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ der $x = 0.5, 1.0, 1.5$ og 2.0 syntetisert i nitrogen. Resultatene er sammenlignet med parametrene for $x=0$ syntetisert i luft. Bakgrunnspolynom, Gaussprofil og korreksjon for høydefeil sycos, ble forfinet i tillegg til enhetcelleparametrene.

XRD-dataene for prøvene syntetisert i vakuum viste tydelig at fasen ikke er ren. Det var vanskelig å bestemme hvilke faser prøvene består av på grunn av overlappende refleksjoner. Det ble derfor gjort analyser av $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ med SEM for å undersøke gjennomsnittssammensetningen for eventuelle ulike faser. Det ble tatt bilder for å vise utformingen av krystallene og utført EDS-analyse for å bestemme forholdene mellom grunnstoffene i prøva. Prøva var et pulver og ble derfor klistret til karbonteip og løst pulver ble blåst av med trykkluft. Figur 3.20 viser mikrogram av overflaten til et av kornene som ble studert. Mikrografen viser at prøven består av krystallitter formet som plater, nåler og klumper. Morfologien er annerledes enn den observerte i mikrogramene av YBaCo_4O_7 , se figur 3.2. Dette kan indikere at prøven består av mer enn en fase. EDS-analysene som ble gjort gir tilsvarende resultater, se tabell 3.3. Det er store variasjoner i de oppnådde EDS-analysene. Dette tyder på at sammensetningen i prøva er meget ujevn. Det er påfallende at snittfordelingen ikke er nærmere den forventede komposisjonen. Dette betyr at prøven som ble målt enten ikke er representativ for komposisjonen alternativt at prøva er ustøkiometrien på grunn av utveiingsfeil. Dette er dog usannsynlig siden den aktuelle prøven er laget fra samme moderprøven som den tilsvarende prøven syntetisert i N_2 . Forholdet mellom jern og kobolt er relativt likt, men under det forventede innholdet i hver analyse. Slik understøkiometri kan forekomme hvis jern og kobolt damper av og

avsettes på veggene i ampullen. Veggene i ampullene var fargede og uklare etter reaksjon, hvilket kan tyde på at dette har forekommet. Forholdet mellom yttrium og barium er forskjøvet mot overskudd av yttrium. Det er derfor sannsynlig at målingene ikke er representative for prøva, det er også mulig at det har blitt gjort feil ved utførelsen av EDS-analysen.



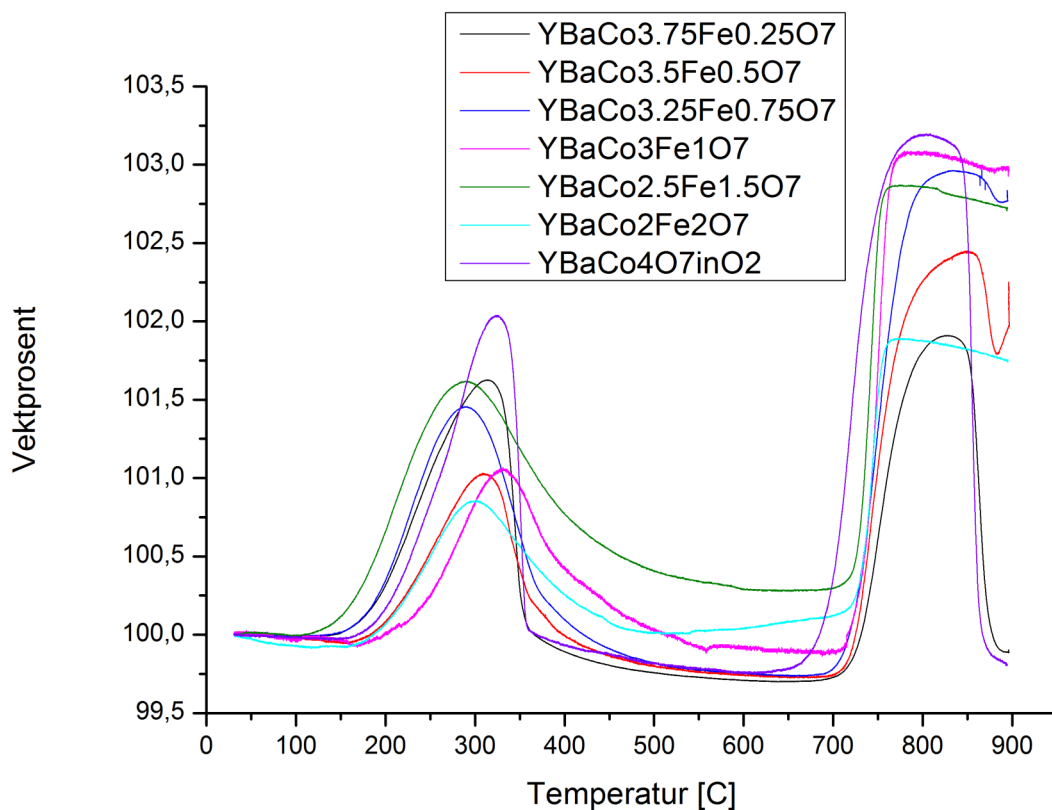
Figur 3.20: Mikrograf av morfologien til et $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ -korn syntetisert i vakuum tatt ved 3538x forstørrelser

Tabell 3.3: EDS-data for $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ syntetisert i vakuum. Sammensetning oppgis i atomprosent. Raden "snitt" angir gjennomsnittskomposisjonen av prøven. Mens raden "forventet" viser ideell komposisjon for enfase $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

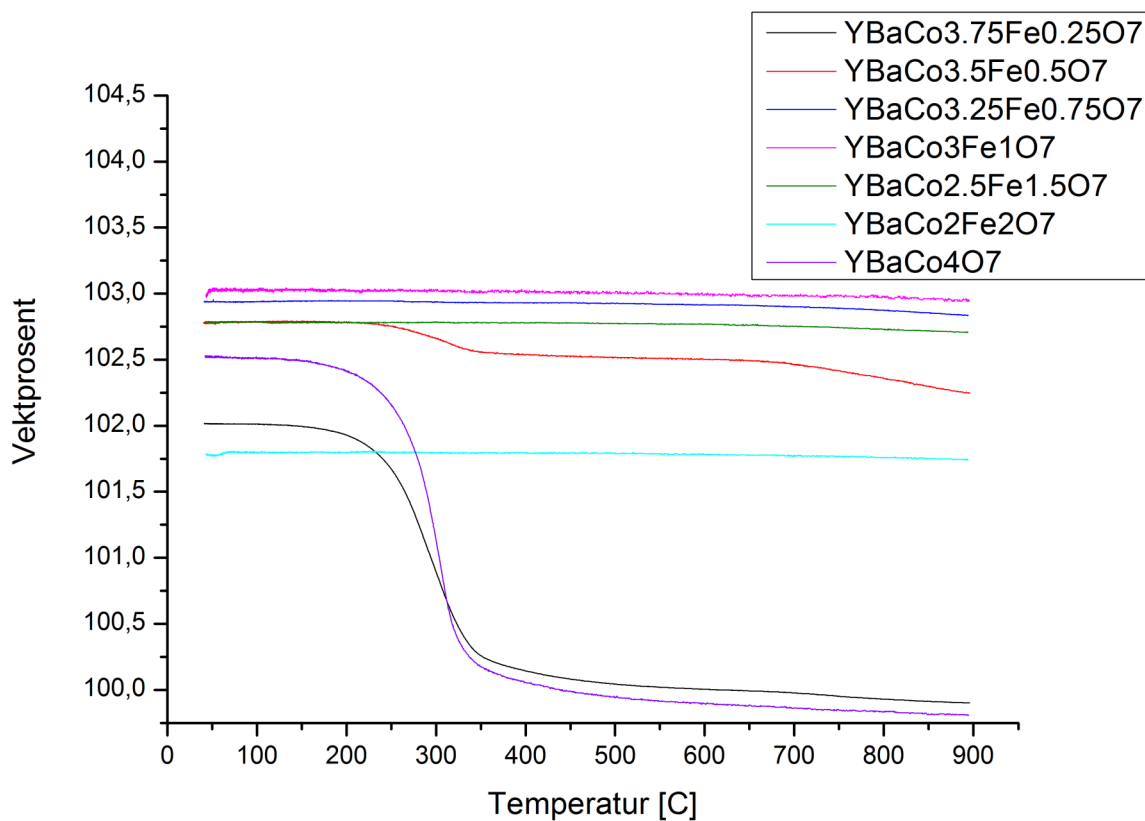
Analyse nr	at% Y	at% Ba	at% Co	at% Fe
1	68,65	4,28	16,61	17,05
2	34,55	17,93	22,09	25,43
3	23,34	19,78	29,21	27,66
4	30,15	18,35	24,50	26,99
5	11,23	27,33	31,11	30,33
6	28,51	19,79	24,39	27,32
7	30,60	22,40	24,24	22,76
8	0,90	31,55	34,61	32,94
9	29,01	19,12	24,41	27,46
Snitt	28,55	20,059	25,69	26,44
Forventet	16,67	16,67	33,33	33,33

Det ble gjort termogravimetrisk analyse for å kartlegge oksygenabsorpsjonsegenskapene og absorpsjonskapasiteten til jernfasene. Det ble først målt absorpsjon som funksjon av temperatur. Resultatene er vist som oppvarmingskurver og avkjølingskurver, se figur 3.21. og 3.22. Det er forventet at oksygenabsorpsjonen ville avta ved økende jerninnhold. Disse dataene følger ikke en klar trend og det ble derfor gjort målinger av lagringskapasiteten ved bestemte temperaturer. Forskjellene i absorpsjon i figur 3.21 kan muligens skyldes ulik tilgang til oksygen for de forskjellige eksperimentene eller at det er vesentlig forskjell mellom benyttede prøvemengder. Legg merke til at prøvene med høyt jerninnhold, der $x = 1.0, 1.5$ og 2.0 , ikke desorberer alt oksygenet igjen i temperaturintervallet $400-700^\circ\text{C}$, og at vekten mellom desorpsjon og dekomponering ligger mellom 0.1 og 0.5% høyere for disse fasene enn de andre. Disse tre avgir også oksygenet over et større temperaturintervall enn de jernfattigere prøvene. Temperaturvinduet mellom desorpsjon og termisk dekomponering for disse har blitt mindre, mens det er omtrent uendret for fasene med lavt jerninnhold. Figur 3.21 og 3.22 viser at bare

$x=0.0$ og 0.25 danner O_7 -fasen igjen etter dekomponering, disse absorberer også oksygen ved nedkjøling. Nøkkeldata fra målingene vist i figur 3.21 er angitt i tabell 3.4 og 3.5.



Figur 3.21: Vektendring i prosent som funksjon av temperatur for $YBaCo_{4-x}Fe_xO_7$. Prøvene $x=0$, 0.25 , 0.5 og 0.75 er syntetisert i luft, mens $x=1.0$, 1.5 og 2.0 er syntetisert i N_2 . Analysene er gjort ved sakte oppvarming ved $1^\circ C/min$ til $900^\circ C$ i oksygenatmosfære. Prøven har så blitt holdt ved denne temperaturen en halv time. Nedkjøling til romtemperatur er vist i figur 3.22.



Figur 3.22: Vektendring i prosent som funksjon av temperatur for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$. Prøvene $x = 0$, 0.25, 0.5 og 0.75 er syntetisert i luft, mens $x = 1.0$, 1.5 og 2.0 er syntetisert i N_2 . Analysene er gjort ved nedkjøling fra 900°C til romtemperatur ved $25^\circ\text{C}/\text{min}$. Oppvarming til 900°C er vist i figur 3.21.

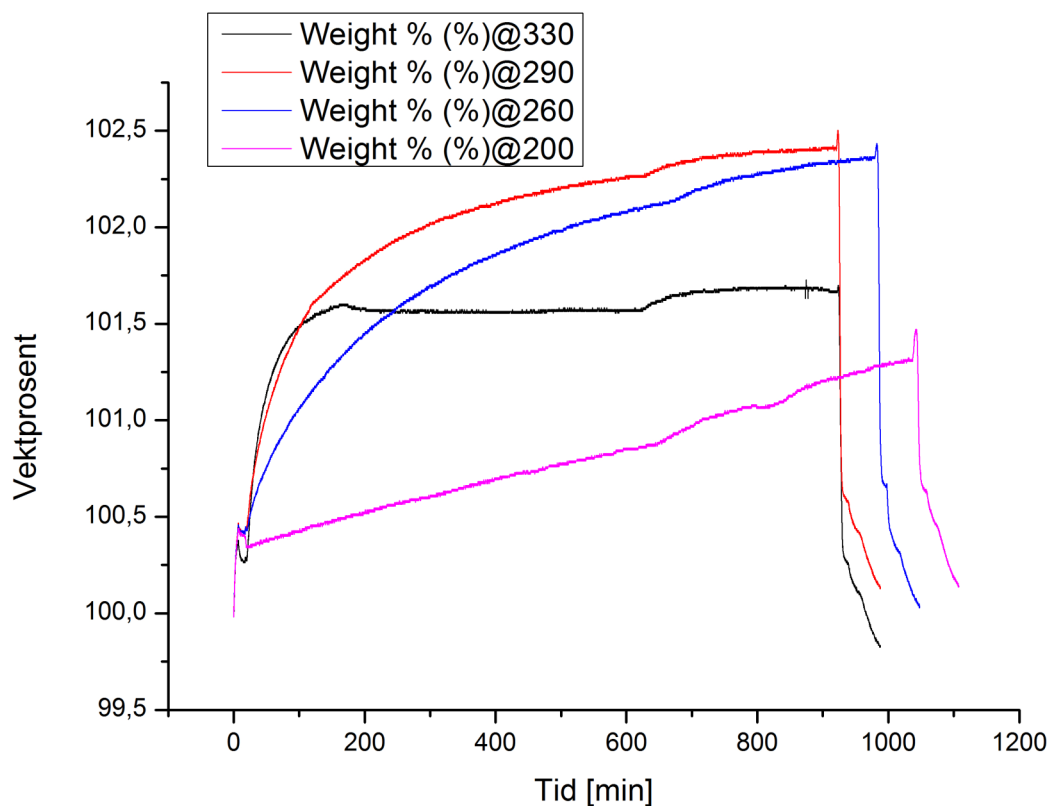
Tabell 3.4: Temperatur [C] og vekt (%) ved startpunkt for absorpsjon og dekomponering for $YBaCo_{4-x}Fe_xO_7$.

Sammensetning	Starttemperatur [°C], absorpsjon	Startvekt [%], absorpsjon	Starttemperatur [°C], dekomponering	Startvekt [%], dekomponering
$YBaCo_{3.75}Fe_{0.25}O_7$	181	99,99	726	99,7
$YBaCo_{3.5}Fe_{0.5}O_7$	196	99,95	721	99,72
$YBaCo_{3.25}Fe_{0.75}O_7$	181	99,996	720	99,74
$YBaCo_3Fe_1O_7$	227	99,93	732	99,89
$YBaCo_{2.5}Fe_{1.5}O_7$	159	100	728	100,29
$YBaCo_2Fe_2O_7$	195	99,92	728	100,01

Tabell3.5: Temperatur [C] og vekt (%) ved maksimal oksygenabsorpsjon og dekomponering for $YBaCo_{4-x}Fe_xO_7$.

Sammensetning	T [°C], max absorpsjon	Vekt [%], max absorpsjon	T [°C], dekomposisjon	Vekt [%], dekomposisjon
$YBaCo_4O_7$	325,9	102,34	798,6	103,18
$YBaCo_{3.75}Fe_{0.25}O_7$	314,5	101,63	826,8	101,91
$YBaCo_{3.5}Fe_{0.5}O_7$	309,8	101,03	850,4	102,44
$YBaCo_{3.25}Fe_{0.75}O_7$	290,0	101,46	838,4	102,96
$YBaCo_3Fe_1O_7$	330,7	101,06	785,1	103,08
$YBaCo_{2.5}Fe_{1.5}O_7$	289,1	101,62	772,8	102,86
$YBaCo_2Fe_2O_7$	299,0	100,85	775,6	101,89

Det ble gjort målinger av $YBaCo_3Fe_1O_7$ ved 330, 290, 260 og 200°C for å bestemme maksimal oksygenabsorpsjonskapasitet og den ideelle temperaturen for denne. Resultatet av målingene er vist i figur 3.23. Dataene ble ekstrapolert til $1/tid = 0$ og er vist i tabell 3.6. Analysen viser at oksygenkapasiteten er høyest ved 260°C. De målte dataene varierer en del fra de ekstrapolerte, målingen ved 200°C er for eksempel mye lavere enn den ekstrapolerte verdien.

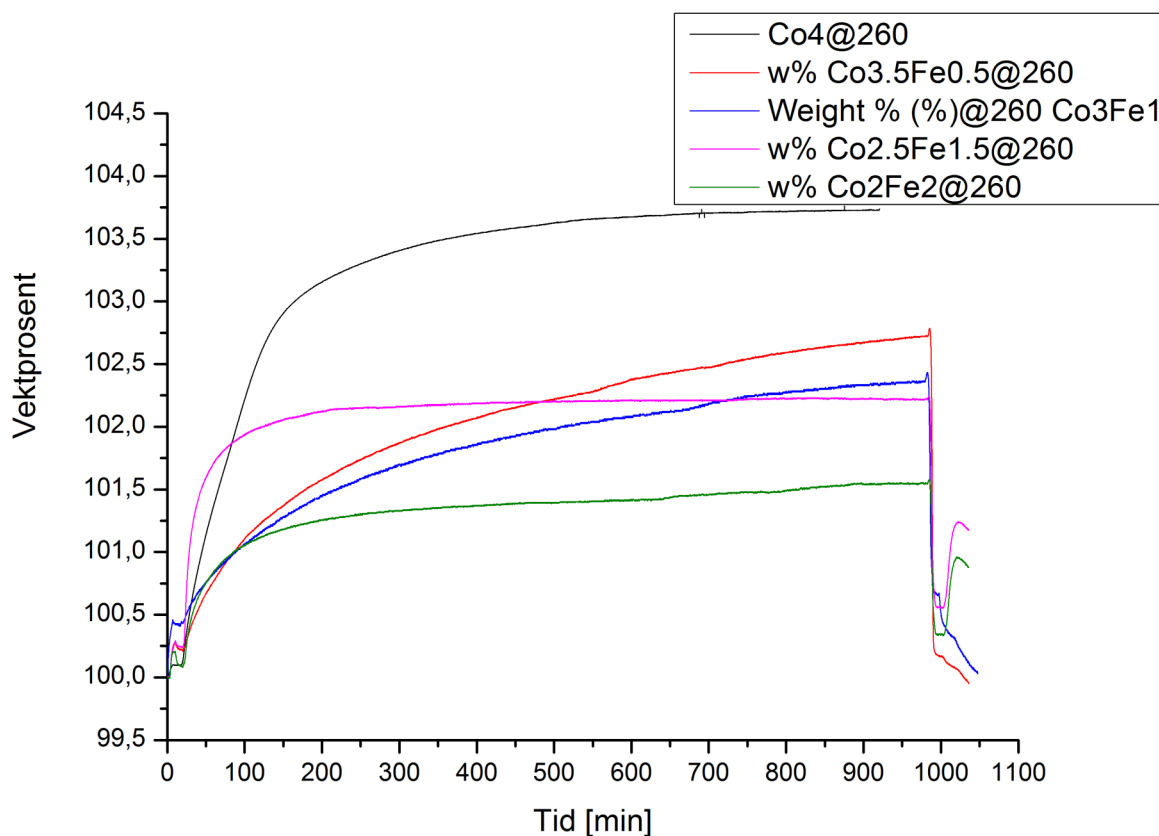


Figur 3.23: Oksygenlagringskapasitet som funksjon av tid for $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ ved 330°C , 290°C , 260°C og 200°C i oksygenatmosfære. Oppvarmingshastighet $25^\circ\text{C}/\text{min}$ fra 200°C .

Tabell 3.6: Oksygenlagringskapasitet for $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ ved 330°C , 290°C , 260°C og 200°C ved $1/\text{tid} = 0$ og høyeste måleverdi.

	1/tid = 0	tid = 900/960/1020 [min]
Temperatur (C)	Vektprosent	Vektprosent
330	101,8	101,68
290	102,6	102,41
260	102,8	102,36
200	102	101,31

På grunnlag av disse målingene ble det utført ytterligere TG-analyser. Formålet med disse var å undersøke hvordan maksimal oksygenkapasitet påvirkes av jerninnhold. Målingene er vist i figur 3.24 og i tabell 3.7 og ble målt ved 260°C siden det var denne temperaturen som ga høyest oksygenabsorpsjon i målingene av $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$. Denne analysen viser at oksygenlagringskapasiteten avtar med økende jerninnhold. Denne trenden gjelder for både måldata og for ekstrapoleringene til $1/\text{tid} = 0$.



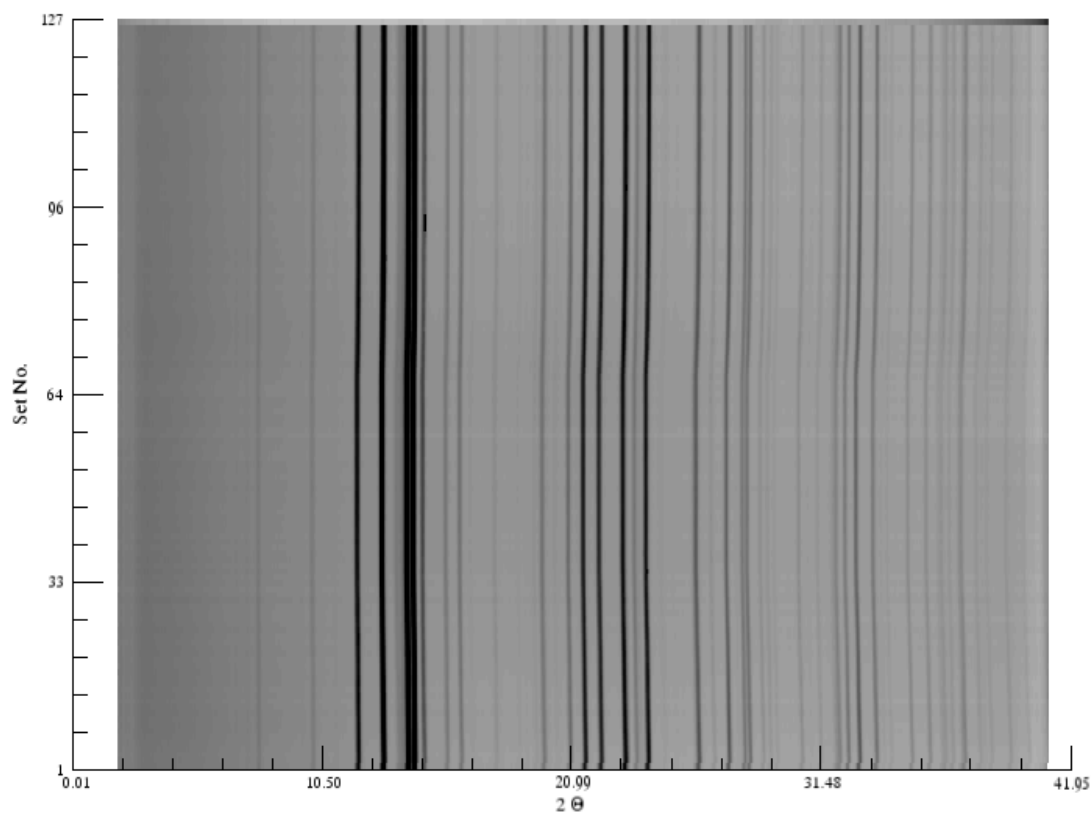
Figur 3.24: Oksygenlagringskapasitet som funksjon av tid for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ ved 260°C i oksygenatmosfære. Oppvarmingshastighet 25°C/min.

Tabell 3.7: Oksygenlagringskapasitet for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ ved 260°C ved $1/\text{tid} = 0$ og høyeste måleverdi.

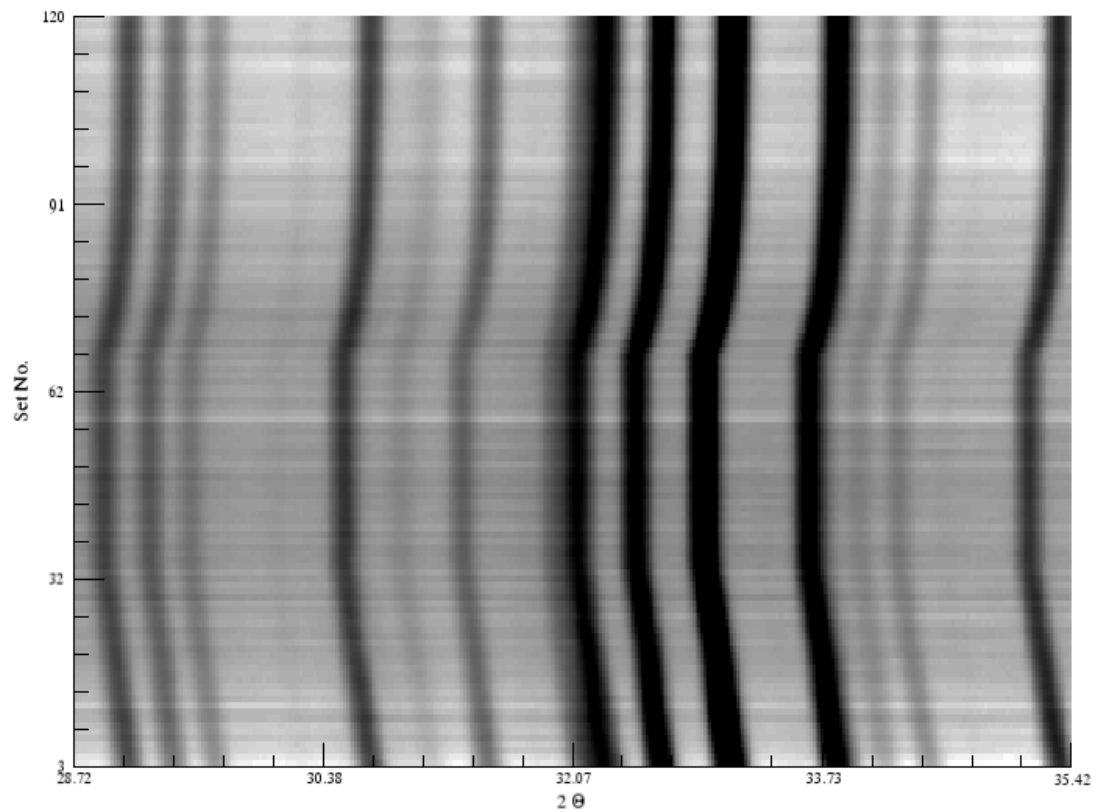
Co_{4-x}Fe_x@260	1/tid = 0	tid = 900/960 [min]
Co_{4-x}Fe_x	Vektprosent	Vektprosent
Co₄	103,8	103,73
Co_{3.5}Fe_{0.5}	103	102,71
Co₃Fe	102,9	102,36
Co_{2.5}Fe_{1.5}	102,2	102,21
Co₂Fe₂	101,9	101,5

Det ble gjort en *in situ* studie av $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ med synkrotronrøntgendiffraksjon. Denne studien hadde som formål å kartlegge hvordan denne enhetcelleparametrene for denne fasen endret seg som funksjon av temperatur, og å supplere de tilsvarende dataene for YBaCo_4O_7 . Datane ble behandlet på samme måte som for YBaCo_4O_7 og den topografiske oversikten er vist i figur 3.25. Studeres topografien er det tydelig at Braggrefleksjonene skiftes mot lavere vinkel med økende temperatur, det vil si at enhetcellen øker, se figur 3.26.

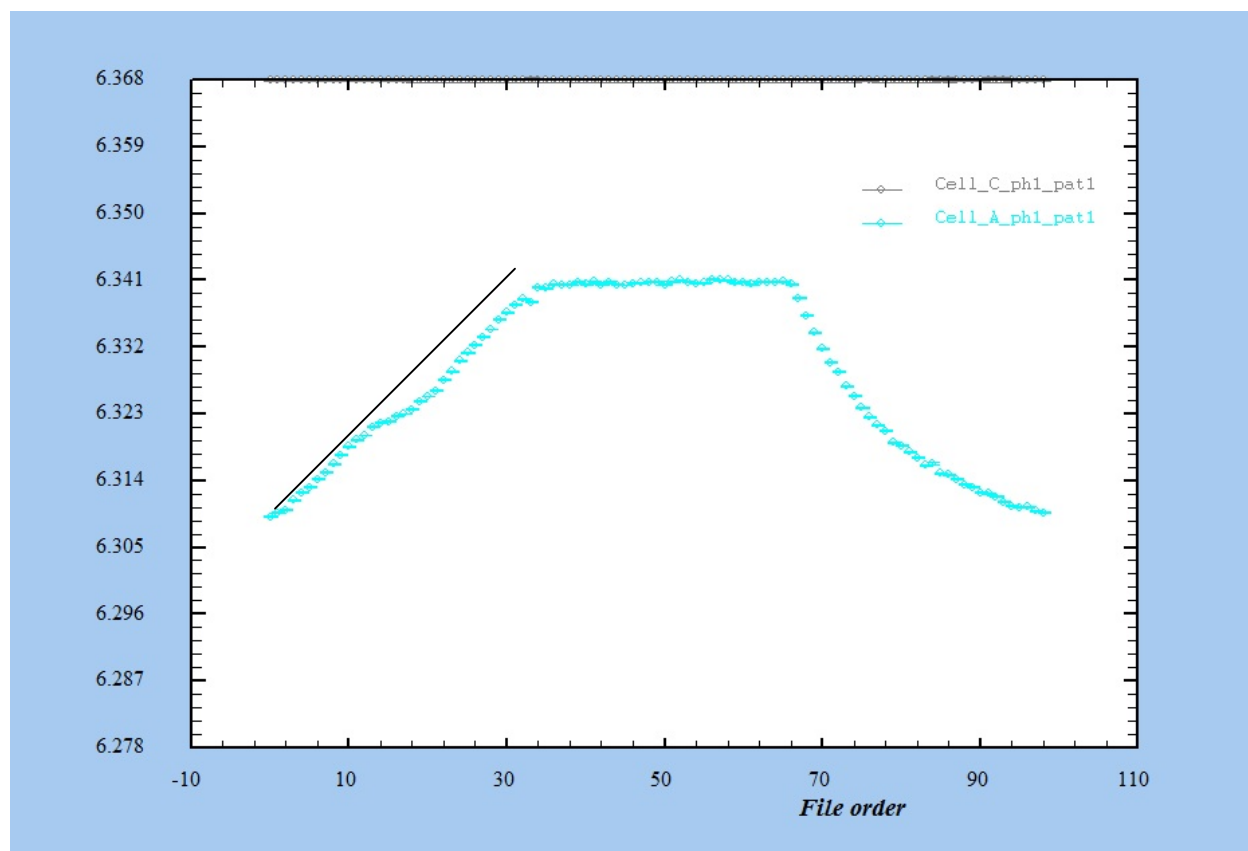
Enhetcelleparametrene ble beregnet ved Rietveldforfininger og er vist i figur 3.27, 3.28 og 3.29. Disse målingene viser, som de tilsvarende målingene av YBaCo_4O_7 , utvidelse av enhetcellen som funksjon av tid, samt et knekkpunkt ved ca 300°C som trolig stammer fra desorpsjon av oksygen. Dette er minst tydelig for c-aksen. a-aksen øker fra 6.309\AA ved romtemperatur til 6.341\AA ved 620°C . Tilsvarende øker c-aksen fra 10.268\AA til 10.333\AA og volumet fra 354\AA^3 til 339.5\AA^3 .



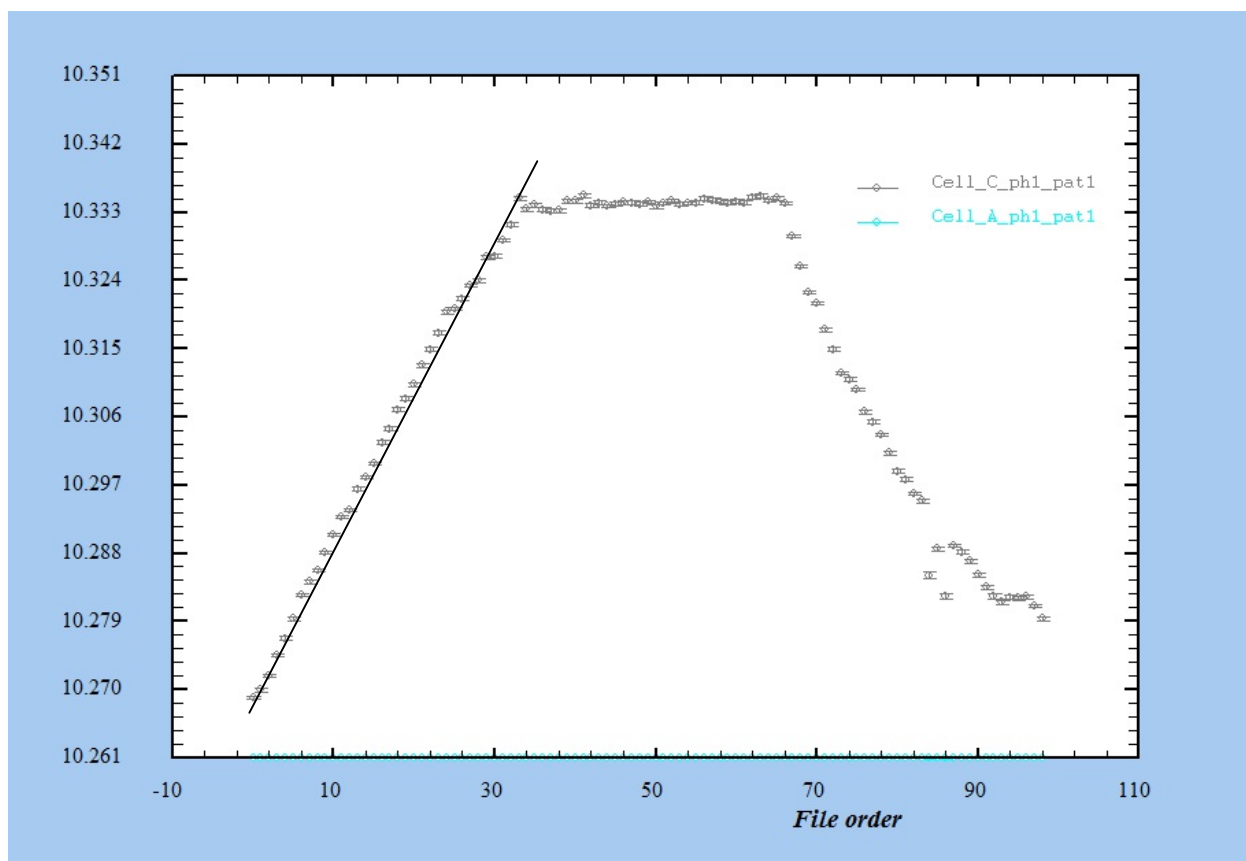
Figur 3.25: Topografisk oversikt over diffraktogrammer registrert under oppvarming av $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ fra romtemperatur til 620°C i oksygenatmosfære $\lambda = 0,66074\text{\AA}$. Romtemperatur ved $y = 0$, 620°C nås ved $y = 33$.



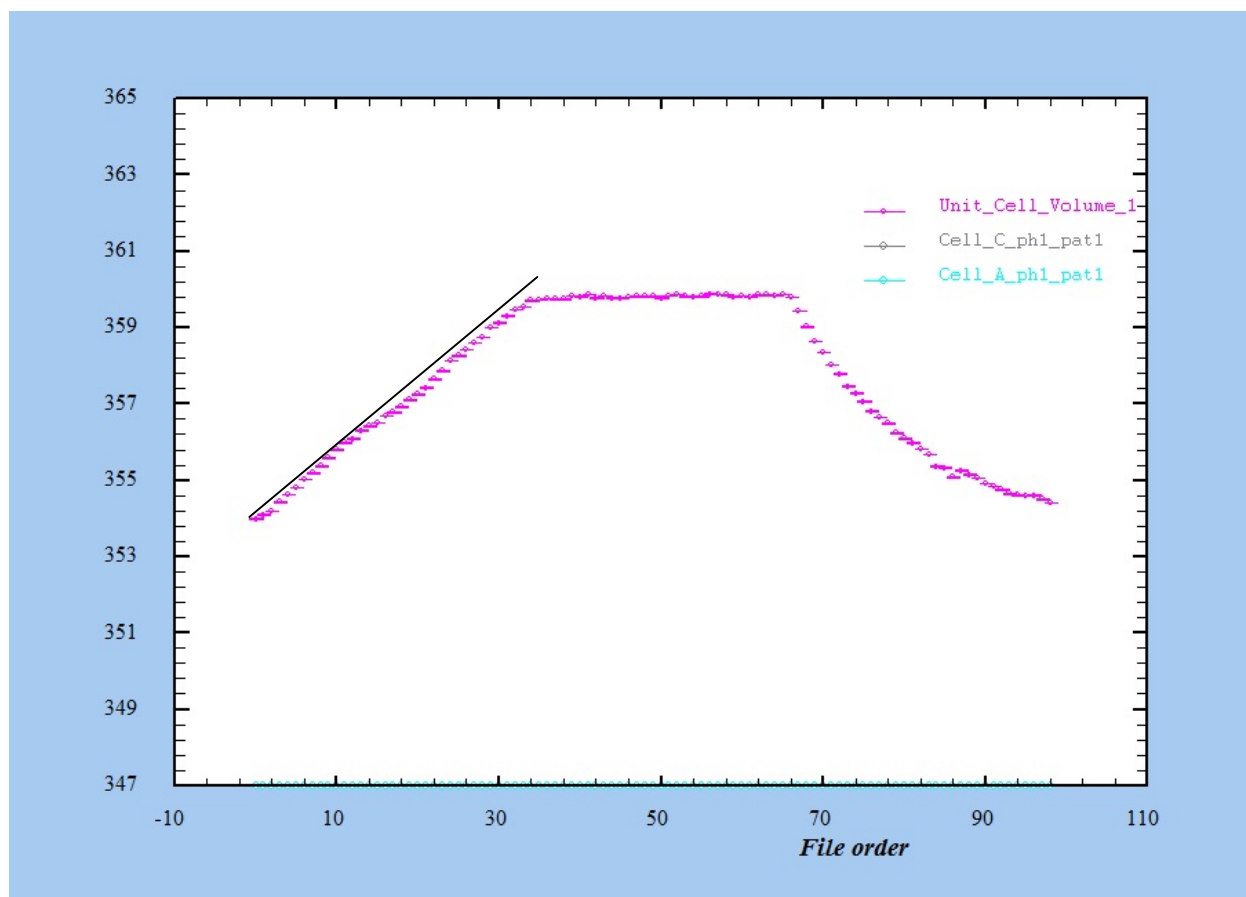
Figur 3.26: Utdrag av figur 3.22 fra θ 28,72° til 35,42°. Enhetcelleekspansjon observeres som skift til lavere vinkel til 620°C der temperaturen holdes konstant en time før nedkjøling, ved scan 33.



Figur 3.27: Enhetscelleparameteren a [Å] som funksjon av temperatur for $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ forfinet ved Rietveldmetoden. Diffraktogram 0 tilsvarer romtemperatur. Temperaturen øker med omlag 20°C per diffraktogram opp til diffraktogram 33 der temperaturen er konstant 620°C . Den svarte linjen er tegnet inn for enklere å se endring av kurven.



Figur 3.28: Enhetcelleparameteren c [Å] som funksjon av temperatur for $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ forfinet ved Rietveldmetoden. Diffraktogram 0 tilsvarer romtemperatur. Temperaturen øker med omlag 20°C per diffraktogram opp til diffraktogram 33 der temperaturen er konstant 620°C . Den svarte linjen er tegnet inn for enklere å se endring av kurven.



Figur 3.29: Volumet av cellen [\AA^3] som funksjon av temperatur for $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ forfinet ved Rietveldmetoden. Diffraktogram 0 tilsvarer romtemperatur. Temperaturen øker med omlag 20°C per diffraktogram opp til diffraktogram 33 der temperaturen er konstant 620°C . Den svarte linjen er tegnet inn for enklere å se endring av kurven.

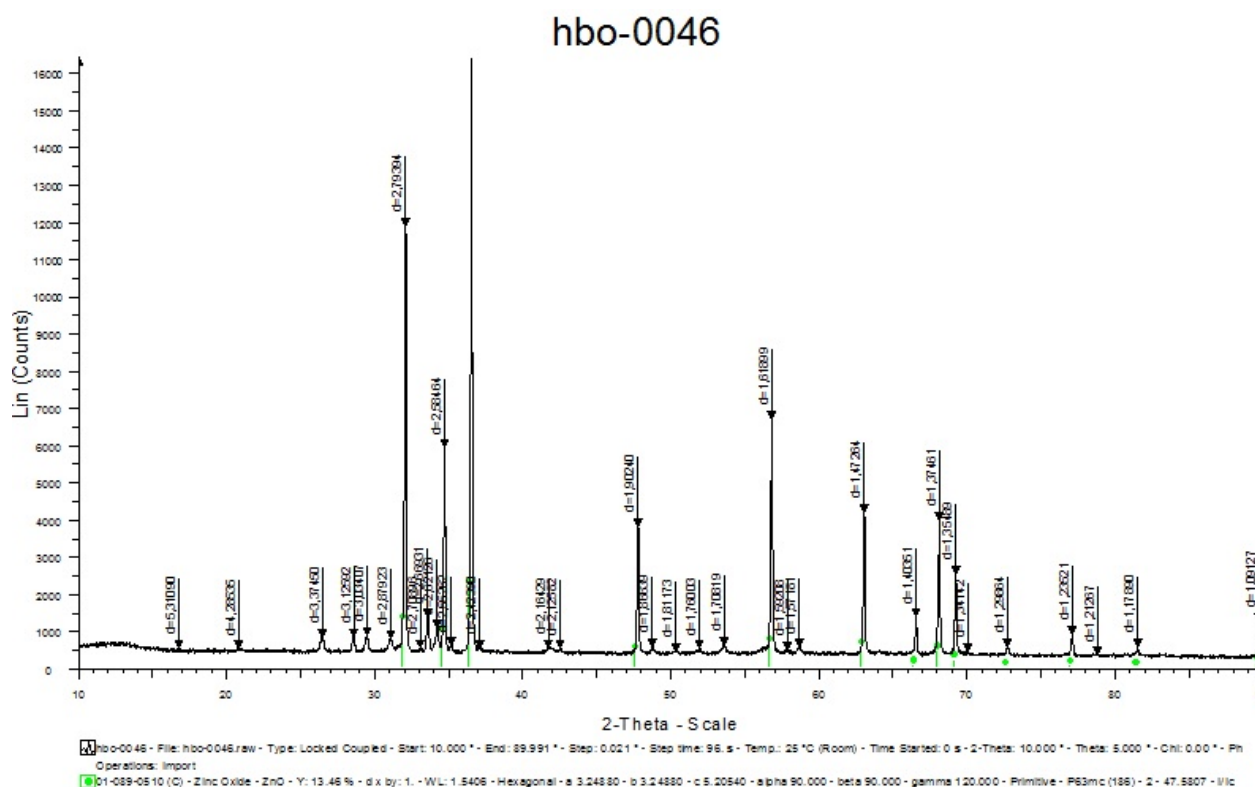
3.3. Sinksystemet

Det ble forsøkt å syntetisere faser der kobolt substitueres med sink. De syntetiserte fasene er på formen $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ der $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ og 3.0 . Det var lenge problematisk å finne vanninnholdet i reaktanten sinknitrat siden denne ofte kokte over ved dehydrering ved vektbestemmelser. Det ble observert et hvitt pulver på toppen av alle prøvene, uten om $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$, etter varmebehandling ved 800°C . Urenheten vises i figur 3.30. Siden pulveret var

hvitt og at dette ikke forekom i noen av de andre prøvene ble det antatt at det var en sinkurenhet, som for eksempel sinkoksid, ZnO. Dette ble bekreftet ved røntgendiffraksjonsundersøkelse av pulveret, se figur 3.31. Det er uvisst om fasen ble dannet ved utfelling eller om det også forekom fordamping. Det dannet seg ingen hvite faser på tablettene sintret ved 1100°C.



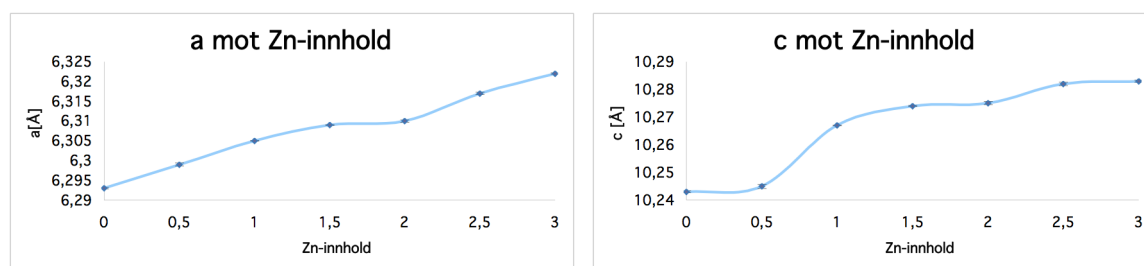
Figur 3.30: Hvit urenheter på toppen av $\text{YBaCo}_2\text{Zn}_2\text{O}_7$. Urenheten så tilsvarende ut i alle prøvene der dette forekom, men med noe variasjon i mengde.



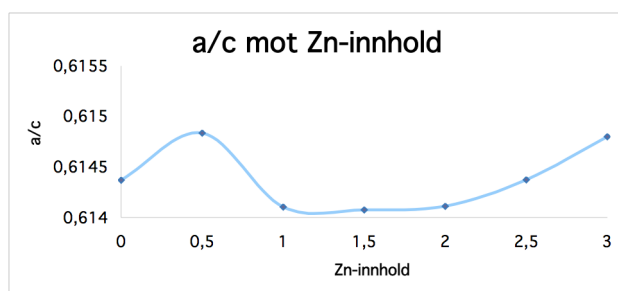
Figur 3.31: Diffraktogram av det hvite pulveret fra toppen av $\text{YBaCo}_2\text{Zn}_2\text{O}_7$. Evaluering tilsier at fasen består av sinkoksid, ZnO.

Dannelsen av sinkoksidurenhetene øker sannsynligheten for at urenheter også vil forekomme i sluttproduktet. Det er rimelig å anta at dersom det utfelte sinkoksidet ikke senere ville kunne reagere fullstendig med resten av utgangsstoffene ville det også kunne opptre yttrium- og bariumoksidurenheter. Prøvene ble analysert ved røntgendiffraksjon og det ble bestemt at urenhetene i $\text{YBaCo}_{1.0}\text{Zn}_{3.0}\text{O}_7$ og $\text{YBaCo}_{1.5}\text{Zn}_{2.5}\text{O}_7$ består av sinkoksid, ZnO, og $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$. Mens i $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_7$ og $\text{YBaCo}_{2.0}\text{Zn}_{2.0}\text{O}_7$ fantes det ingen sinkurenheter og urenhetene bestod dermed av Y-, Ba- og Co-urenheter. $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_7$ viste seg å inneholde av YBaCo_2O_5 , mens det for $\text{YBaCo}_{2.0}\text{Zn}_{2.0}\text{O}_7$ var vanskelig å bestemme urenhetene. $\text{YBaCo}_{3.0}\text{Zn}_{1.0}\text{O}_7$ ble syntetisert faseren, mens $\text{YBaCo}_{2.5}\text{Zn}_{1.5}\text{O}_7$ hadde en liten yttriumoksidurenhet som trolig skyldes utveingsfeil. Diffraktogrammene av alle prøvene er vist i appendiks.

Enhetscelleparametrene for de forskjellige fasene ble beregnet ved Le Bail-forfininger av røntgendiffraksjonsdata. Både a - og c -aksen øker ved økende sinkinnhold og er vist grafisk i figur 3.32. Forholdet mellom a og c endret seg ikke betydelig med sinkinnholdet, vist i figur 3.33.



Figur 3.32: Enhetscelleparametrene for $YBaCo_{4-x}Zn_xO_7$ -fasene beregnet ved Le Bail-forfininger som funksjon av sinkinnhold. a er vist til venstre og c til høyre.

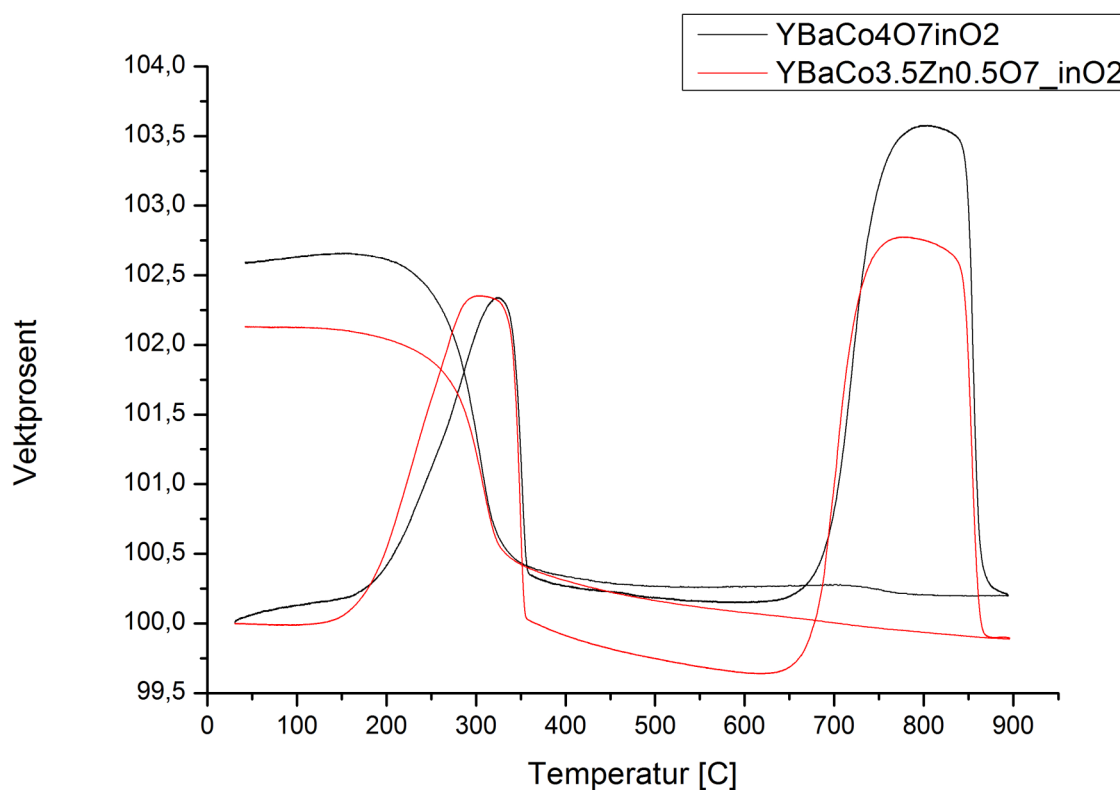


Figur 3.33: Forholdet mellom enhetscelleparametrene a og c for $YBaCo_{4-x}Zn_xO_7$ -fasene beregnet ved Le Bail-forfininger som funksjon av sinkinnhold.

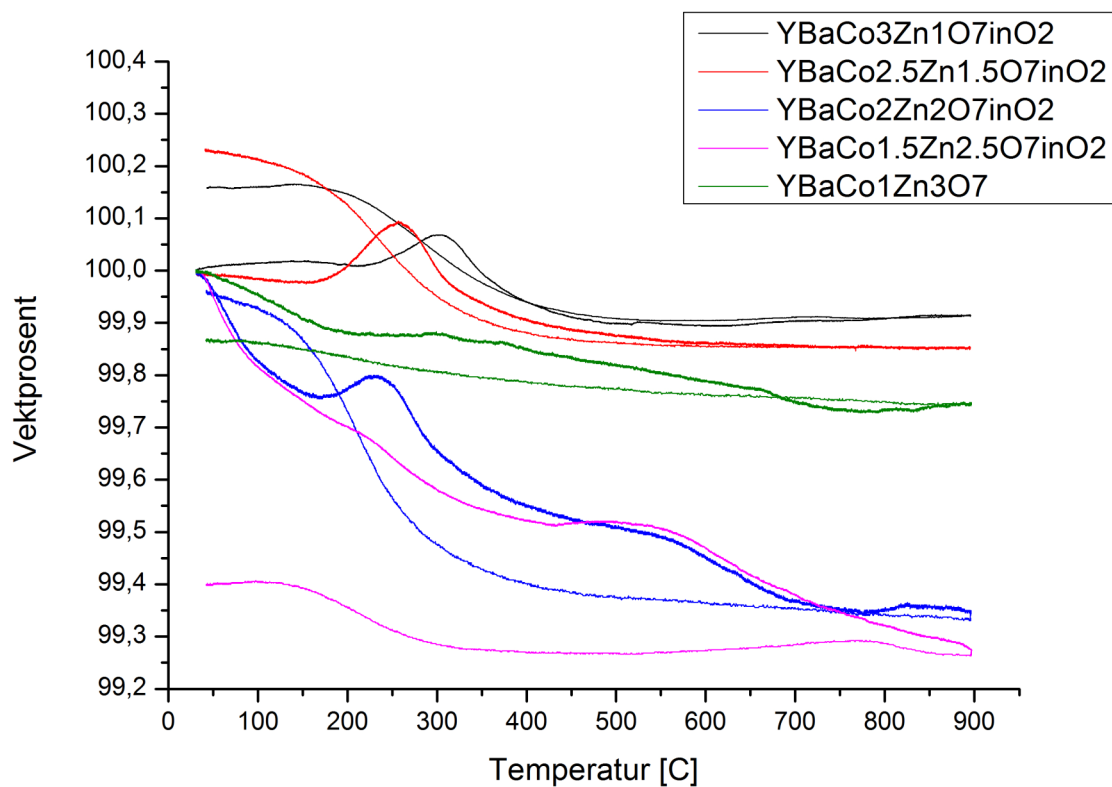
Det ble gjort termogravimetrisk analyse av de sinkholdige prøvene for å kartlegge hvordan oksygenabsorpsjonsegenskapen og temperaturvinduet endres ved økende sinkinnhold.

Undersøkelsen av absorpsjonsegenskapene vist i figur 3.34 og figur 3.35 viser at

oksygenlagringskapasiteten minker med økende sinkinnhold. Allerede ved inkorporering av ett sinkatom reduseres kapasiteten dramatisk, og bare svake indikasjoner på absorpsjon foreligger. For prøvene med høyt sinkinnhold observeres det vekttap frem til 900°C. Kun for $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_7$ observeres dekomponeringsreaksjon rundt 700°C. Temperatur og vektøkning ved absorpsjon samt dekomponering er vist i tabell 3.8. I tabell 3.9 presenteres startverdiene for absorpsjon og dekomponering.



Figur 3.34: Oksygenabsorpsjon registrert som vektøkning som funksjon av temperatur for YBaCo_4O_7 og $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_7$.



Figur 3.35: Oksygenabsorpsjon registrert som vektendring som funksjon av temperatur for $\text{YBaCo}_{4+x}\text{Zn}_x\text{O}_7$. Der $x=1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ og 3.0 .

Tabell 3.8: Temperatur [C] og vektøkning (%) ved maksimal oksygenabsorpsjon og dekomponering for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$.

Sammensetning	T [°C], max absorpsjon	Vekt [%], max absorpsjon	T [°C] dekomponering	Vekt [%], dekomponering
YBaCo4O7	325,9	102,34	798,6	103,18
YBaCo3.5Zn0.5O7	309,1	102,35	775,5	102,77
YBaCo3Zn1O7	301,1	100,07	-	-
YBaCo2.5Zn1.5O7	258,5	100,09	-	-
YBaCo2Zn2O7	230,4	99,80	-	-
YBaCo1.5Zn2.5O7	-	-	-	-
YBaCo1Zn3O7	-	-	-	-

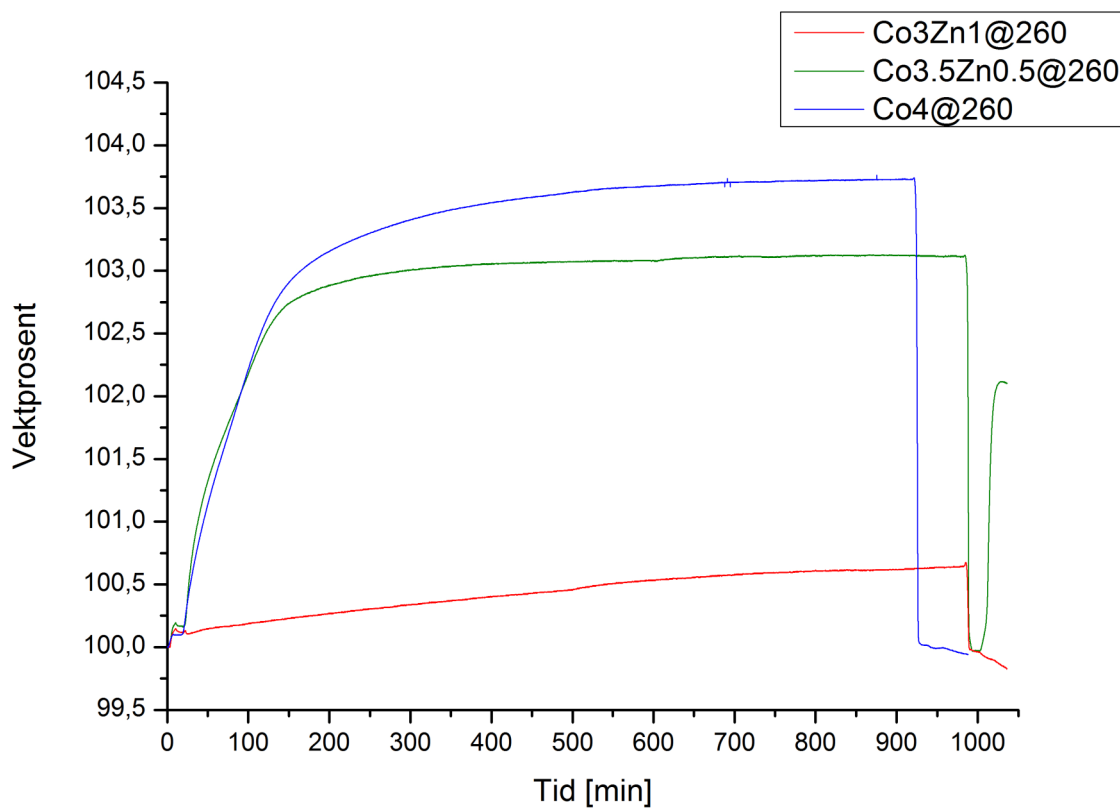
Tabell: 3.9: Temperatur [°C] og vekt [%] ved startpunkt for absorpsjon og dekomponering for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$.

Sammensetning	Starttemperatur [°C], absorpsjon	Startvekt [%], absorpsjon	Starttemperatur [°C] dekomponering	Startvekt [%] dekomponering
YBaCo4O7	197	100	692	100,15
YBaCoZn0.5O7	175	99,99	677	99,64
YBaCo3Zn1O7	236	100,01	-	-
YBaCo2.5Zn1.5O7	183	99,98	-	-
YBaCo2Zn2O7	185	99,76	-	-
YBaCo1.5Zn2.5O7	-	-	-	-
YBaCo1Zn3O7	-	-	-	-

Dataene i Tabell 3.8 indikerer at absorpsjonskapasiteten og temperaturen for denne maksimale absorpsjonen avtar med økende sink innhold. For $\text{YBaCo}_2\text{Zn}_2\text{O}_7$ er det fortsatt en liten absorpsjon mellom 200 og 300°C. Prøven taper derimot hele tiden noe vekt slik at maksimum absorpsjon er lavere i vekt enn startvekten. Tabell 3.9 viser at det er liten sammenheng mellom sinkinnhold og temperaturen der oksidasjonen starter. Den eneste fasen som tydelig dekomponerer er den med lavest sink innhold, $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_7$. Her skjer både oksidasjonen og dekomponeringen ved lavere temperatur enn for den usubstituerte prøven, men temperaturområdet mellom disse har ikke blitt noe mindre. $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_7$ og YBaCo_4O_7 oppfører seg ganske så likt.

Som for den usubstituerte fasen og jernfasene ble det også for sinksystemet gjort målinger for å kartlegge oksygenabsorpsjonen over tid for å anslå hvor mye oksygen som kan absorberes. Disse målingene ble foretatt for $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_7$ og $\text{YBaCo}_3\text{Zn}_1\text{O}_7$. Disse er sammenlignet med undersøkelsen som tidligere ble gjort for moderfasen og er vist i figur 3.36.

Oksygenlagringskapasiteten avtar med økende sinkinnhold. Prøven med 0.5 formelenheter sink har lavere kapasitet enn den usubstituerte fasen, men i figur 3.34 fremstår disse som tilnærmet like. Dataene ble ekstrapolert til $1/\text{tid} = 0$ som de tilsvarende dataene for YBaCo_4O_7 og de jernsubstituerte prøvene. Disse resultatene er vist i tabell 3.8.



Figur 3.36: Oksygenabsorpsjon (vektprosent) som funksjon av tid [min] ved 260°C for $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ der $x=0, 0,5$ og $1,0$.

Tabell 3.10: Oksygenlagringskapasitet for YBaCo_4O_7 , $\text{YBaCo}_{3,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_7$ og $\text{YBaCo}_3\text{Zn}_1\text{O}_7$ ved 260°C ekstrapolert som $1/\text{tid} = 0$ og høyeste målte verdi.

	Vektprosent ekstrapolert($1/\text{tid}=0$)	Vektprosent $t = \text{målt}$
YBaCo_4O_7	103,8	103,73
$\text{YBaCo}_{3,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_7$	103,2	103,12
$\text{YBaCo}_3\text{Zn}_1\text{O}_7$	100,8	100,63

4. Diskusjon

I dette kapittelet vil resultatene presentert i kapittel 3 diskuteres. Det vil bli fokusert på sammenhengen mellom parametere som beskriver den reversible oksygenabsorpsjonen og hvordan disse påvirkes av komposisjon. Det vil også bli diskutert hvorfor enkelte synteser var vellykkede og andre ikke, og hva effekten av kjemisksubstitusjon er i de forskjellige systemene.

Det har blitt syntetisert $\text{YBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_7$ der $\text{M} = \text{Fe}$ eller Zn . Som forventet var det ikke mulig å syntetisere faser med høyt jerninnhold i luft fordi jernet vil foreligge som Fe^{3+} og ikke Fe^{2+} som er nødvendig for plassering i Co(II)O_4 -teraederen. Forsøk på å syntetisere disse fasene i evakuerte lukkede ampuller var mindre vellykket enn syntesene utført i luft. Dette var overraskende siden det var forventet like gode eller bedre resultater ved syntese i vakuum. Det spekuleres i om prøven har reagert med kvartsen i ampullen slik at prøven inhomogeniseres. Ingen av de undersøkelsene som har blitt gjort kan forklare hvorfor disse syntesene ikke var vellykkede. Syntesene av de samme fasene i nitrogenatmosfære var på den andre siden vellykkede. Røntgendiffraksjonsdata viser at $\text{YBaCo}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_7$ er omtrent like ren som YBaCo_4O_7 syntetisert ved keram metoden, kun med spor av små urenheter. Disse røntgendiffraksjonsdataene er vesentlig bedre enn de tilsvarende for prøvene syntetisert i luft og vakuum, se figur 3.12. Det er dermed klart at man får dannet Fe-holdige faser av YBaCo_4O_7 -familien ved syntetisering i nitrogenatmosfære. Det antas derfor at det med høy sannsynlighet har blitt substituert toverdig jern for toverdig kobolt i strukturen. Det har ikke i denne studien blitt foretatt noen undersøkelser for å avklare om jern foreligger i denne oksidasjonstilstanden i strukturen.

Alle prøver der det ble forsøkt å substituere inn sink for kobolt var vellykkede, men det ble for noen av prøvene dannet et hvitt pulver på toppen av prøvene. Dette pulveret viste seg å være sinkoksid og ga opphav til urenheter i alle prøver der denne forurensingen forekom. Det ble enten observert sinkoksidurenheter eller urenheter tilsvarende sinkunderstøkiometri. Det antas at det i noen av prøvene har vært mulig å inkorporere sink igjen ved ytterligere varmebehandling, men at det da har dannet seg et overskudd av yttrium, barium og kobolt, som gir forurensningsfaser. I andre prøver ble det observert sinkoksidurenheter. Her har sinkoksid antagelig ikke blitt fullstendig inkorporert i strukturen igjen slik at det også dannes overskudd av

barium og yttrium. Det var en del vanskeligheter i å syntetisere sinkfasene både på grunn av dannelsen av disse urenheterne og på grunn av vanskelighetene med å finne en forløper der vanninnholdet kunne bestemmes raskt og sikkert. Antagelig burde disse fasene isteden vært syntetisert med kerammetoden slik det blir rapportert av andre som har studert tilsvarende faser. Det er vist ved Le Bailforfininger at enhetscelledimensjonene til jern og sinkprøvene øker med økende jern- og sinkinnhold. For sink systemet så skyldes dette at den ioniske radiusen for Zn^{2+} er større enn Co^{2+} i tetraedrisk koordinasjon [14]. Økning av kationradiusen vil føre til økning av volumet til enhetcellen. Det observeres også utvidelse av enhetscellen ved økt jerninnhold. Det finnes ingen data om Co^{3+} i tetraedrisk koordinasjon i tabellene utarbeidet av Shannon [14], men det kan antas at jernkationet er større enn koboltionet etter samme argumentasjon som for sink. Ut ifra denne forutsetningen kan det antas at jernionet er i høyspinnelektronkonfigurasjon. Dette fordi elektronene i jern d^5 lavspinn har en slik fordeling over orbitalene at ionestørrelsen forventet å være mindre enn for kobolt d^6 konfigurasjon, som igjen forventes å være mindre enn jern d^5 høyspinn. Ved inkorporering av toverdug jern forventes det også enhetscelleutvidelse [14]. Ut ifra forfiningsdataene som foreligger er det vanskelig å avgjøre om enhetscellen øker ved høyere jerninnhold enn $x > 1$. Det er dermed heller ikke selvsagt at ekspansjonen er den samme ved inkorporering av toverdug som ved treverdug jern. Det er for eksempel i utgangspunktet større plass i Co(II)O_4 tetrederen slik at ekspansjonen nødvendigvis ikke blir så stor. Det er derfor nødvendig med videre undersøkelser av plasseringen og ladningen til jern i strukturen for å si med sikkerhet at det er oppnådd jernfaser utover $x = 1.0$.

Disse substitusjonene ble gjort for å studere hvilken effekt de har på den reversible oksygenlagringsegenskapen. Det ble gjort termogravimetrisk analyse av vektendring som funksjon av temperatur for alle prøver der ønsket fase var oppnådd. Disse målingene resulterte ved flere tilfeller i data som ikke stemte overens med det som var forventet basert på tidligere arbeid og på kvalitative antagelser. De usystematiske variasjonene skyldes antagelig metodefaktorer som varierende oksygengjennomstrømning og prøvemengde, samt kinetikk for absorpsjon. Det ble derfor i tillegg utført målinger av vektendring som funksjon av tid da slike målinger ikke er like sensitiv til faktorene nevnt over om analysen blir utført over en tilstrekkelig lang periode. Slik kan maksimal oksygeninnhold ved tilnærmet likevekt bestemmes. Resultatene

av ekstrapoleringene til $1/tid = 0$ viser at for $YBaCo_4O_7$ avtar oksygenlagringskapasiteten som funksjon av minkende temperatur. Den maksimale lagringskapasiteten nås ved $200^\circ C$. Dette fordi kinetikken ved denne temperatur er så langsom slik at ekstrapolering gir en overestimert høy verd. Om kurven målt ved $200^\circ C$ ekstrapoleres til den maksimale verdien målt ved $260^\circ C$ som funksjon av tid, kan det antas at denne analysen burde vært foretatt i ytterligere i 700 minutter for å nå denne verdien. Kurvene ved $200^\circ C$ har en annen utforming enn de andre, reaksjonsraten er høyere slik at ekstrapoleringene som er gjort nødvendigvis ikke er direkte sammenlignbare. Linjene plottet for $1/tid$ ved $200^\circ C$ er relativt bratte, mens de resterende kurvene er ganske så flate.

Tilsvarende resultater ble oppnådd for $YBaCo_3Fe_1O_7$. Kapasiteten øker med avtakende temperatur, og en maksimal oksygenkapasitet observeres ved $260^\circ C$. Basert på disse målingene gjort på $YBaCo_4O_7$ og $YBaCo_3Fe_1O_7$ ble det gjort tilsvarende analyser av enkelte ytterligere faser i jernsystemet og sinksystemet for å kartlegge hvordan absorpsjonen endrer seg med substitusjon. For jernsystemet ble det gjort analyser ved $260^\circ C$ på komposisjonene der $x=0.0$, 0.5 , 1.0 , 1.5 og 2.0 og for sinksystemet $x=0$, 0.5 og 1.0 . Disse analysene viste en klar trend ved at oksygenlagringskapasiteten reduseres ved økende mengde inkorporert jern og sink.

Det er forventet at oksygenlagringskapasiteten minker med økende substitusjon av sink for kobolt. Dette fordi det er kobolts evne til å endre kationladning fra $2+$ til $3+$ som gjør oksidasjonen mulig. Sink kan ikke endre sin ladning videre utover to slik at inkorporering av sink vil føre til nedgang i oksygenopptak. Denne effekten er tydelig for $YBaCo_3Zn_1O_7$ der kapasiteten synker drastisk til $100,1\%$. Det er tydelig at kobolt spiller en vesentlig rolle i forhold til oksygenabsorpsjonen.

Inkorporeringen av jern har på den andre siden ikke en så dramatisk effekt. Substitusjon av jern for Co^{3+} forventes uansett ikke å endre opptaket mye siden treverdige kobolt ikke bidrar mye til oksidasjonen. Inkorporering av jern på Co^{2+} plassen kan derimot ha stor innvirkning. TG analysene viser at oksygenopptaket avtar når det substitueres inn jern på denne plassen, men endringen er ikke så drastisk som for sink. Dette kan indikere at jernet bidrar til oksidasjonsprosessen ved å endre sin ladning fra $2+$ til $3+$, men på en mindre effektiv måte enn kobolt. Grunnen til at jernet ikke bidrar like mye til oksygenabsorpsjon som kobolt kan være at

like mange jernatomer ikke kan oksideres til 3+. Dette kan være fordi noe av jernet allerede foreligger som 3+ i Co(II)O₄-tetraederene. Eventuelt klarer ikke jernet å binde like mye oksygen i strukturen fordi ladningstettheten er lavere eller fordi inkorporering av jern gir mindre plass i strukturen. Oksygenkapasiteten kan også bli målt til å være lavere om det er mye urenheter i prøven.

Det ble gjort *in situ* synkrotron diffraksjonsmålinger av YBaCo₄O₇ og YBaCo₃Fe₁O₇ for å studere endringen av enhetcellen som funksjon av temperatur. Enhetcelleparametrene a og c ble beregnet for hvert diffraktogram ved Rietveldmetoden. Disse målingene viser at enhetcellen ekspandere med økende temperatur. Dette skyldes termisk utvidelse, men ved omlag 300°C observeres en reduksjon i ekspansjonen av enhetcellen. Denne nedgangen skyldes mest sannsynlig oksygen desorpsjon og kan sees for både YBaCo₄O₇ og YBaCo₃Fe₁O₇. Analysen viser altså at det forekommer en strukturendring ved absorpsjonen ved 300°C.

For å undersøke hvordan denne høyoksiderte fasen binder oksygen ble det utført målinger med Ramanspektroskopi. Disse målingene ga dessverre ingen brukbare resultater fordi laser med bølgelengde passende for systemet ikke var tilgjengelig. Dersom noe av det absorberte oksygenet ville vært bundet i strukturen som peroksider vil dette vises i spektrogrammet som en O₂²⁻ strekk mellom omlag 700 og 950 cm⁻¹. [33]

Konklusjon

I denne studien har effekten av kjemisk substitusjon på oksygenabsorpsjonsegenskapene til prøver i YBaCo_4O_7 –systemet blitt kartlagt. Koboltatomen har blitt vellykket substituert delvis mot jern og sink. Sinkprøvene inneholdt visse urenheter, noe som er knyttet til syntesemetode og betingelser. Faser med lavt jerninnhold ble vellykket syntetisert i luft og nitrogenatmosfære, men prøver med høyt jerninnhold lot seg kun syntetisere i nitrogenatmosfære. Det ble også forsøkt å syntetisere faser med høyt jerninnhold i evakuerte ampuller, men dette var ikke vellykket.

Denne studien har vist at alle jernprøver som ble syntetisert absorberer oksygen reversibelt og at oksygenlagringskapasiteten for disse avtar med økende jerninnhold. Ved sinksubstitusjon er oksygenabsorpsjon kun mulig i fasene med lavt sink innhold og disse absorberer vesentlig mindre mengder oksygen enn den rene koboltfasen. Disse resultatene viser til sammen hvor avgjørende koboltinnholdet i fasen er for denne egenskapen.

Forfininger av enhetcelleparametere og *in situ* SXRD studier indikerer at inkorporering av mer oksygen i strukturen fører til enhetscelleekspansjon. Det ble gjort undersøkelser med Ramanspektroskopi for å undersøke om det absorberte oksygenet bindes i strukturen som peroksider, men på grunn av instrumentelle begrensninger ga ikke målingene resultater.

5. Videre arbeid

I løpet av dette arbeidet har det dukket opp problemstillinger og teorier det ikke har vært mulighet til å oppklare enten på grunn av tidsbegrensninger eller manglende instrumentering. Her diskuteres noen muligheter for videre arbeid og undersøkelser som kan supplementere denne studien.

Det er foreløpig ikke helt avklart ved hvilke mekanismer jernsubstitusjon påvirker absorpsjonsegenskapene. Det kan derfor være interessant å syntetisere flere forbindelser der jerninnholdet er gitt ved for eksempel $x=1.25, 1.75, 2.25, 2.5, 2.75$ og 3.0 . Dataene for disse kan gjøre det enklere å avklare hvordan enhetcellevolumet og absorpsjonsgrensen endres ved økende jerninnhold og om det finnes en grense for hvor mye jern som kan inkorporeres i strukturen.

Det kan være hensiktsmessig å gjøre undersøkelser med nøytrondiffraksjon og magnetiske målinger av $\text{YBaCo}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_7$ og $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_1\text{O}_7$. Slike målinger kan gi informasjon om den magnetiske orienteringen i krystallstrukturen slik at spinntilstanden og dermed også ladningen, samt plasseringen til jernatomene bestemmes. Dette er viktig for å kunne fastslå om toverdige jern er blitt inkorporert i Co-(II)O_4 -tetraederene og at forholdet mellom toverdige og treverdige kationer fortsatt er $1:3$. Røntgenabsorpsjonsmålinger kan benyttes for å bestemme kationoksidasjonstall. Det kan derfor også være interessant å studere effekten av jernsubstitusjon i disse fasene mot $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$.

Det kan også gjøres flere substitusjoner for å videre undersøke hvordan oksygenabsorpsjonsegenskapen påvirkes. Det kan for eksempel forsøkes å substituere inn andre atomer i jernfasene for kobolt for å undersøke hvor stort absorpsjonsbidraget fra jern er. Det kan også undersøkes om det finnes andre kationer tilsvarende kobolts oksidasjonsegenskaper. Substitusjon på yttrium- og bariumplass kan også være interessant for oksidasjonsmulighetene.

Noen av målingene av oksygenlagringskapasitet kan med fordel bli repetert, men med omlag dobbelt så lang analysetid. Slik noen av målingene er gjort i denne studien kan det se ut til at

måletiden kan ha stor innvirkning på de ekstrapolerte kapasitetsmålingene. Det kan også være interessant å utføre flere slike analyser ved flere temperaturer slik at den ideelle temperaturen for maksimal oksygenabsorpsjon kan bestemmes for hver fase.

Det kan være hensiktsmessig å bestemme oksygeninnholdet i de høyoksiderte prøvene ved iodometrisk titrering. Slike titreringer bør gi mer nøyaktige resultater enn vektendringsmålinger ved TGA. Det bør også utføres flere undersøkelser med Ramanspektroskopi ved en egnet bølgelengde slik at det kan bestemmes om det ekstra oksygenet i disse fasene er bundet som peroksider.

6. Referanser

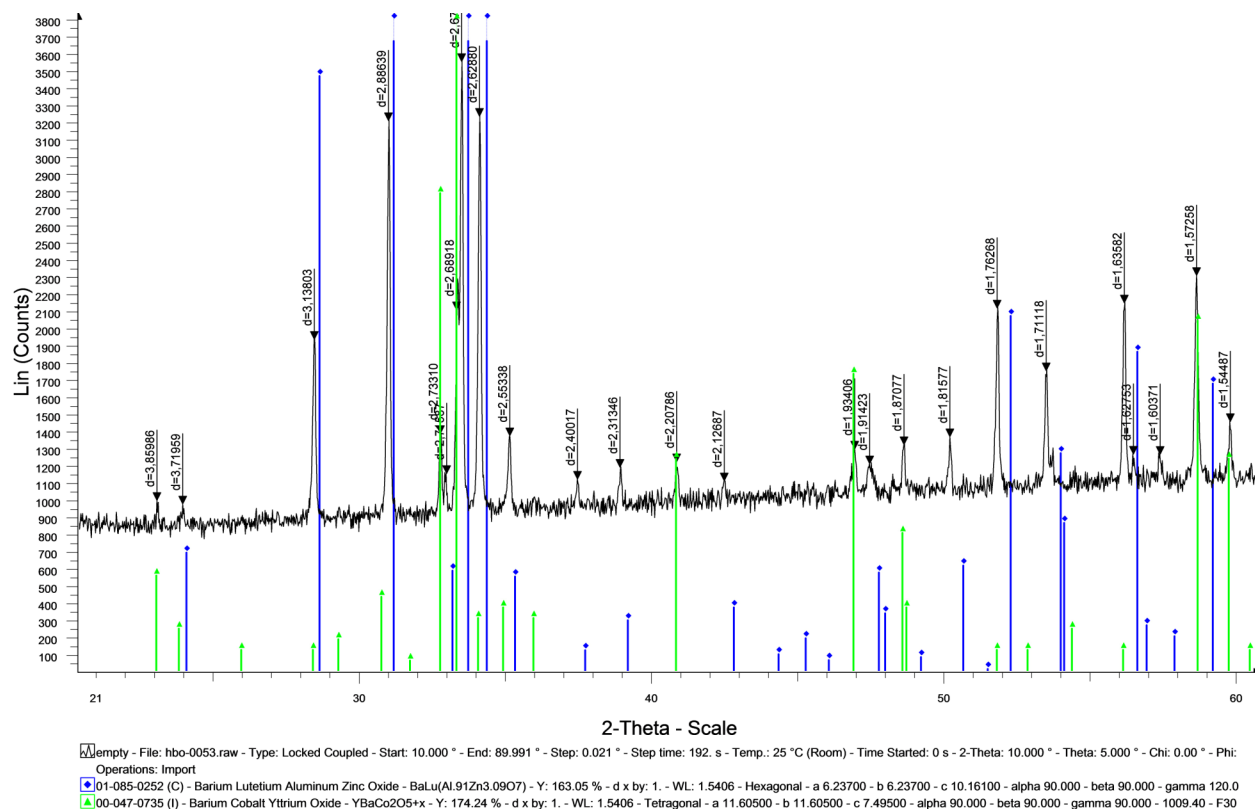
1. Czaja, A.U., N. Trukhan og U. Muller, *Industrial applications of metal-organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(5): p. 1284-1293.
2. Nomura, K., Y. Ujihira, T. Hayakawa og K. Takehira, *CO₂ absorption properties and characterization of perovskite oxides, (Ba,Ca) (Co,Fe) O_{3- δ}* . Applied Catalysis A: General, 1996. **137**(1): p. 25-36.
3. Singh, P. og M.S. Hegde, *Ce_{0.67}Cr_{0.33}O_{2.11}: A New Low-Temperature O₂ Evolution Material and H₂ Generation Catalyst by Thermochemical Splitting of Water, Å†*. Chemistry of Materials, 2009. **22**(3): p. 762-768.
4. Hao, H., L. Zhao, J. Hu, X. Hu og H. Hou, *Oxygen adsorption/desorption behavior of YBaCo₄O_{7+ δ} and its application to oxygen removal from nitrogen*. Journal of Rare Earths, 2009. **27**(5): p. 815-818.
5. Tsipis, E.V., V.V. Kharton og J.R. Frade, *Transport properties and electrochemical activity of YBa(Co,Fe)₄O₇ cathodes*. Solid State Ionics, 2006. **177**(19-25): p. 1823-1826.
6. Karppinen, M., H. Yamauchi, S. Otani, T. Fujita, T. Motohashi, Y.H. Huang, M. Valkeapää og H. Fjellvåg, *Oxygen Nonstoichiometry in YBaCo₄O_{7+d} Large Low-Temperature Oxygen Absorption/Desorption Capability*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(2): p. 490-494.
7. Räsänen, S., T. Motohashi, H. Yamauchi og M. Karppinen, *Stability and oxygen-storage characteristics of Al-substituted YBaCo₄O_{7+ δ}* . Journal of Solid State Chemistry, 2010. **183**(3): p. 692-695.
8. Nagai, Y., T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda og M. Sugiura, *X-ray absorption fine structure analysis of local structure of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides with the same composition ratio (Ce/Zr=1)*. Catalysis Today, 2002. **74**(3-4): p. 225-234.

9. Chmaissem, O., H. Zheng, A. Huq, P.W. Stephens og J.F. Mitchell, *Formation of Co³⁺ octahedra and tetrahedra in YBaCo₄O_{8.1}*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(3): p. 664-672.
10. Créon, N., H. Fjellvåg og H. Okamoto, *Upublisert data*.
11. Valldor, M. og M. Andersson, *The structure of the new compound YBaCo₄O₇ with a magnetic feature*. Solid State Sciences, 2002. **4**(7): p. 923-931.
12. Rabbow, C. og H. Müller-Buschbaum, *Kenntnis eines Barium-Lanthanoid-Aluminat-Zinkats: BaLuAlZn₃O₇ Mit einem Anhang zu Ba₂Er₂Zn₈O₁₃*. Zeitschrift für Naturforschung, 1996. **51b**: p. 343-347.
13. Müller, U., *Inorganic structural chemistry* 2007, Chichester: Wiley. p. 10 978-0-470-01864-4
14. Shannon, R.D., *Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(SEP1): p. 751-767.
15. Valldor, M., *Syntheses and structures of compounds with YBaCo₄O₇-type structure*. Solid State Sciences, 2004. **6**(3): p. 251-266.
16. Hao, H., J. Cui, C. Chen, L. Pan, J. Hu og X. Hu, *Oxygen adsorption properties of YBaCo₄O₇-type compounds*. Solid State Ionics, 2006. **177**(7-8): p. 631-637.
17. Wang, S., H. Hao, B. Zhu, J. Jia og X. Hu, *Modifying the oxygen adsorption properties of YBaCo₄O₇ by Ca, Al, and Fe doping*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(15): p. 5385-5389.
18. Hollmann, N., Z. Hu, M. Valldor, A. Maignan, A. Tanaka, H.H. Hsieh, H.J. Lin, C.T. Chen og L.H. Tjeng, *Electronic and magnetic properties of the kagome systems YBaCo₄O₇ and YBaCo₃MO₇ (M=Al, Fe)*. Physical Review B, 2009. **80**(8): p. 085111.

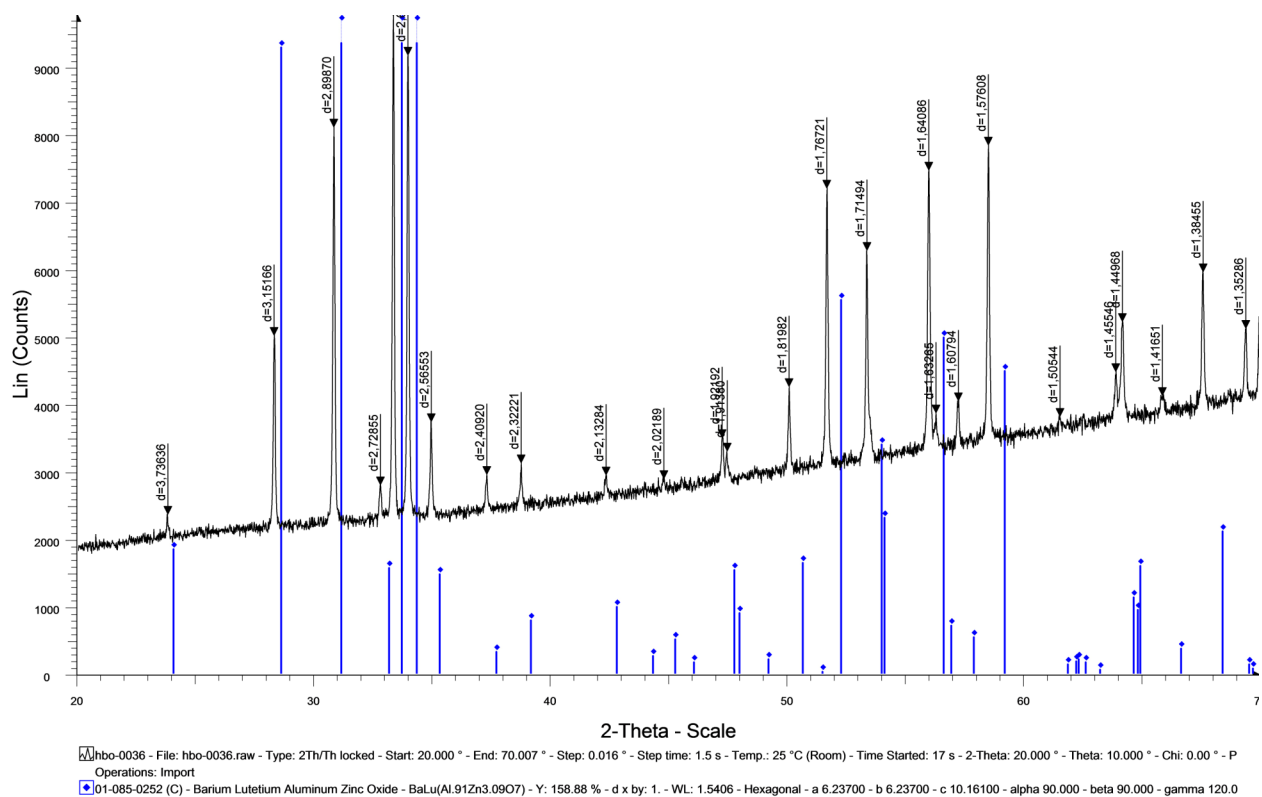
19. Komiyama, T., T. Motohashi, Y. Masubuchi og S. Kikkawa, *Synthesis, thermal stability, and oxygen intake/release characteristics of $YBa(Co_{1-x}Al_x)O_{7+\delta}$* . Materials Research Bulletin, 2010. **45**(10): p. 1527-1532.
20. Kadota, S., M. Karppinen, T. Motohashi og H. Yamauchi, *R-Site Substitution Effect on the Oxygen-Storage Capability of $RBaCo_4O_{7+\delta}$* . Chemistry of Materials, 2008. **20**(20): p. 6378-6381.
21. Hao, H., L. Zhao, X. Hu og H. Hou, *Effect of metal substitution for cobalt on the oxygen adsorption properties of $YBaCo_{3.4}O_{7.7}$* . Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009. **95**(2): p. 585-588.
22. Schubert, U. og N. Hüsing, *Synthesis of inorganic materials*. 2nd ed2005, Weinheim: Wiley-VCH. XX, 409 s. 3-527-31037-1
23. Jia, Y., H. Jiang, M. Valkeapää, H. Yamauchi, M. Karppinen og E.I. Kauppinen, *Oxygen Ordering and Mobility in $YBaCo_4O_{7+\delta}$* . Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(13): p. 4880-4883.
24. Rayner-Canham, G. og T. Overton, *Descriptive inorganic chemistry*. 4th ed2006, New York: Freeman. XXI, 617, [38] s. 0-7167-7695-2
25. Karen, P. og A. Kjekshus, *Citrate-Gel Syntheses in the $Y(O)$ - $Ba(O)$ - $Cu(O)$ System*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(2): p. 547-552.
26. Cullity, B.D. og S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*. 3rd ed2001, Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall. XVIII, 664 s. 0-201-61091-4
27. Birkbeck College, U.o.L. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/pdindex.htm#unit1>. (18.07.2011).
28. Store Norske Leksikon. http://snl.no/minste_kvadraters_metode/matematikk. (24.07.2011).
29. Pradeep, T., *Nano: the essentials : understanding nanoscience and nanotechnology*. 2nd ed2008, New York: McGraw-Hill. XVII, 432 s., pl. 978-0-07-154829-8

30. Young, H.D., R.A. Freedman, F.W. Sears og M.W. Zemansky, *Sears and Zemansky's University physics*. 11th ed2004, San Fransisco, Calif.: Pearson/Addison-Wesley. XXI, 1714, 47 s. 0-8053-8684-x
31. Atkins, P.W. og J. De Paula, *Elements of physical chemistry*. 4th ed2005, Oxford: Oxford University Press. XIX, 627 s. 0-19-927183-6
32. Nielsen, C.J. http://folk.uio.no/clausn/IR-R_S_2008/IR-R_S2008.pdf. (21.07.2011).
33. Eysel, H.H. og S. Thym, *RAMAN Spectra of Peroxides*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1975. **411**(2): p. 97-102.

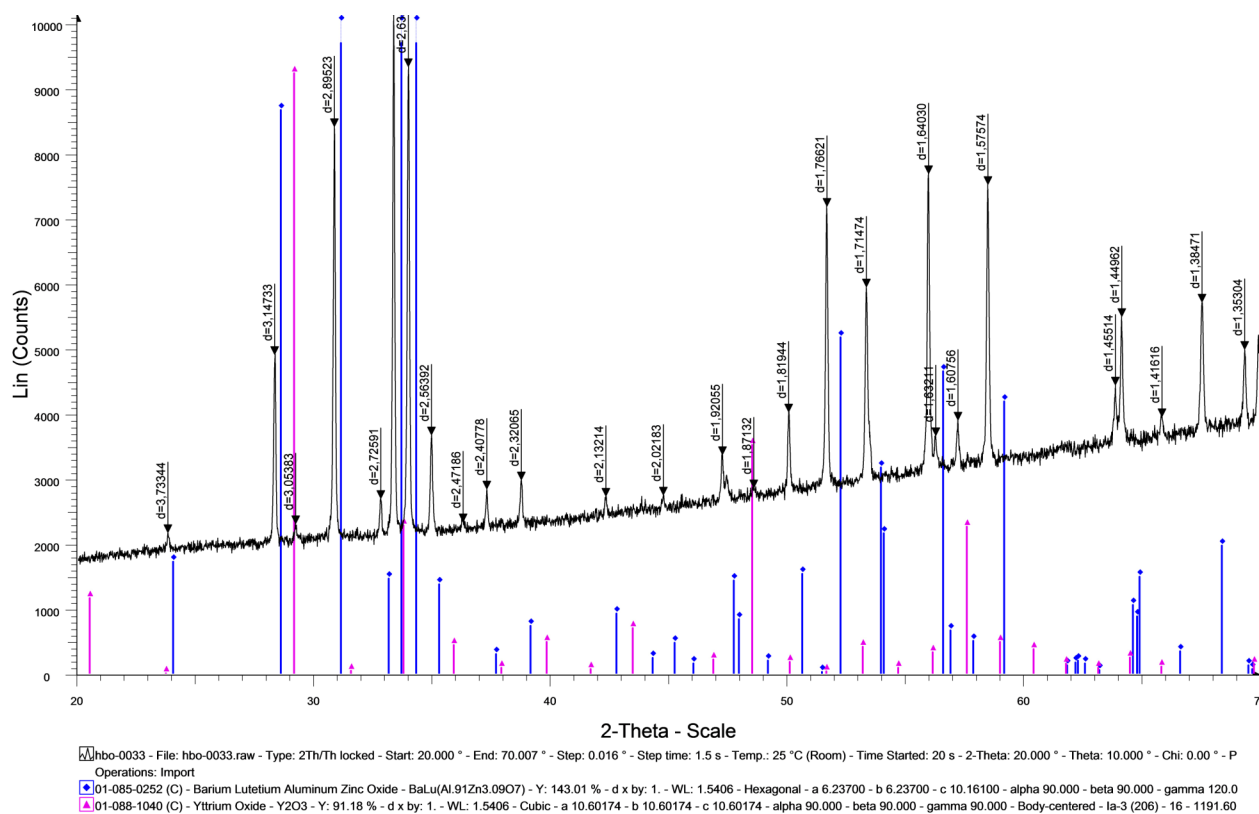
Appendiks



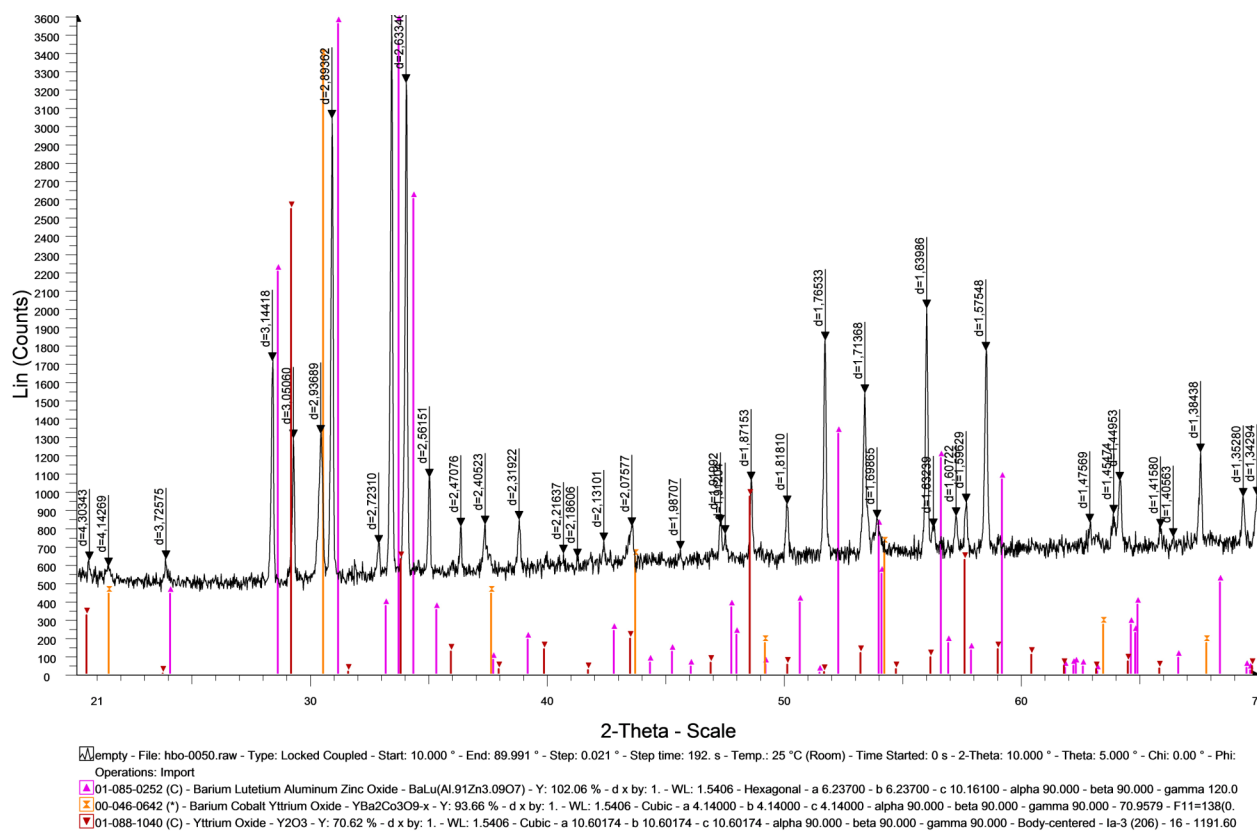
Figur A.1: Diffraktogram av $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_7$. Blå linjer indikerer braggrefleksjoner fra ønsket fase og grønne linjer viser refleksjonene som stammer fra YBaCo_2O_5 -urenheten.



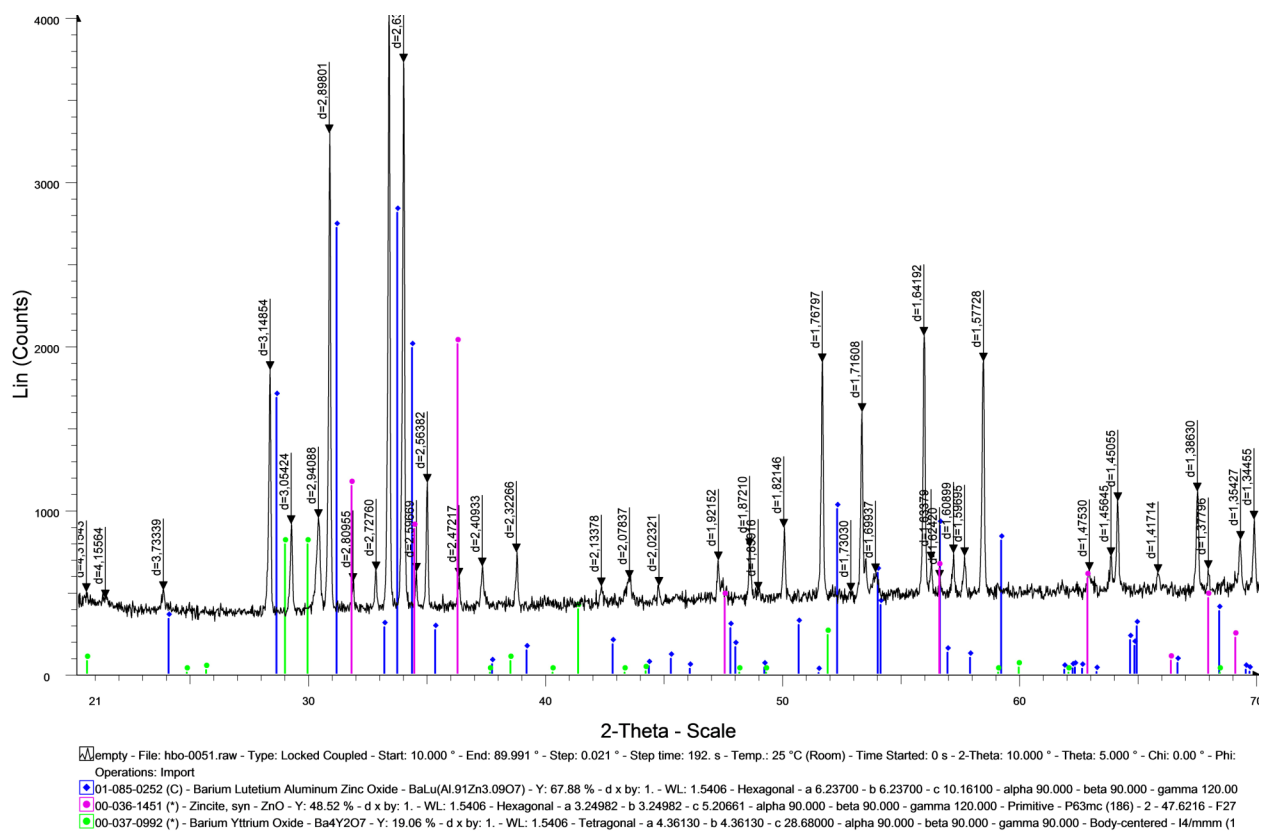
Figur A.2: Diffraktogram av $\text{YBaCo}_3\text{Zn}_1\text{O}_7$. Blå linjer indikerer braggrefleksjoner fra ønsket fase.



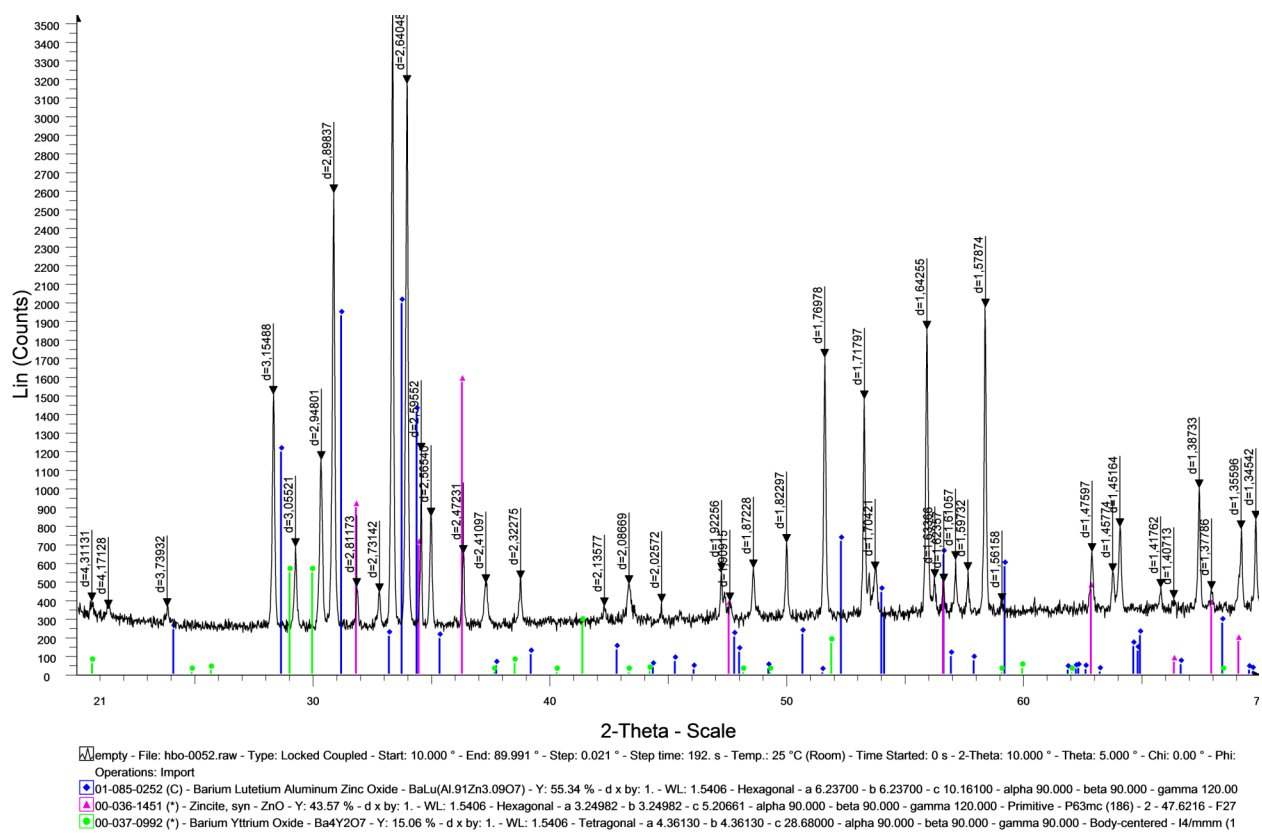
Figur A.3: Diffraktogram av $\text{YBaCo}_{2.5}\text{Zn}_{1.5}\text{O}_7$. Blå linjer indikerer braggrefleksjoner fra ønsket fase, rosa yttriumoksid urenhet.



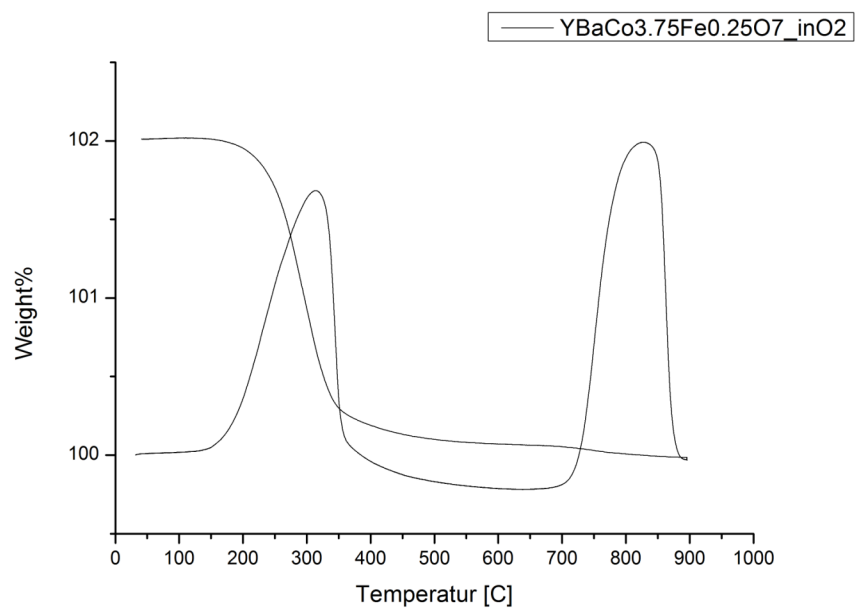
Figur A.4: Diffraktogram av $\text{YBaCo}_2\text{Zn}_2\text{O}_7$. Rosa linjer indikerer braggrefleksjoner fra ønsket fase, rød yttriumoksid urenhet og oransje $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_9$ urenhet.



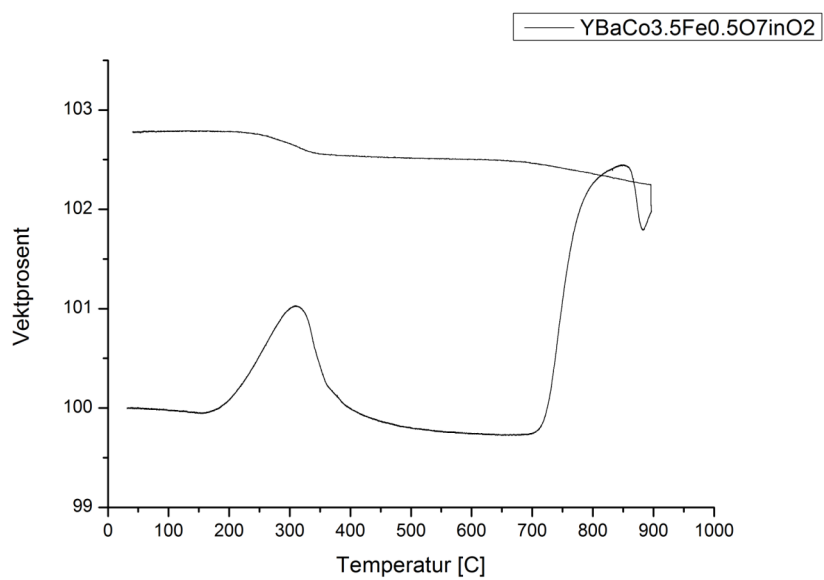
Figur A.5: Diffraktogram av $\text{YBaCo}_{1.5}\text{Zn}_{2.5}\text{O}_7$. Blå linjer indikerer braggrefleksjoner fra ønsket fase, rosa sinkoksid urenhet og grønn $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$ urenhet.



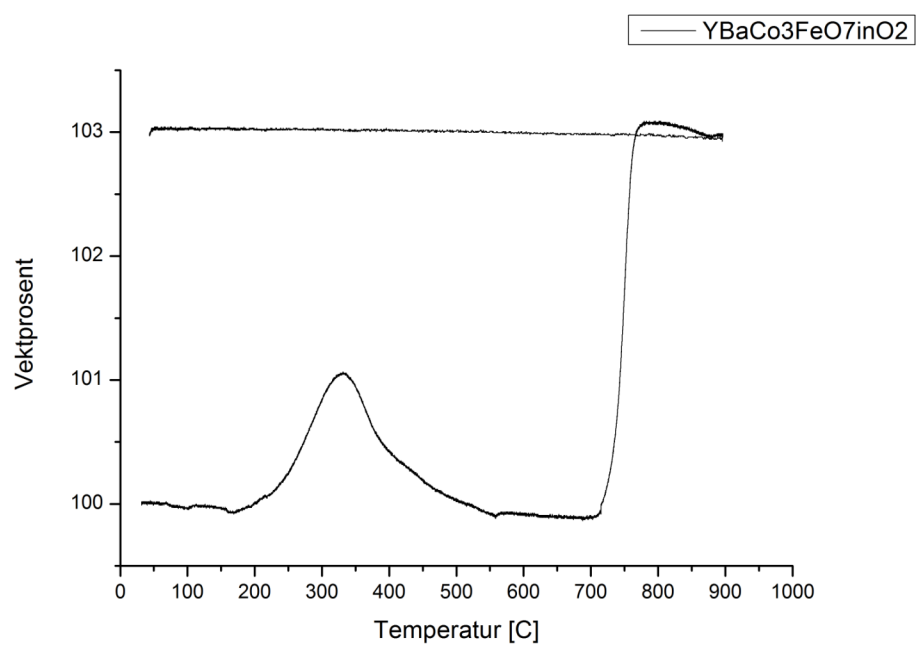
Figur A.6: Diffraktogram av $\text{YBaCo}_1\text{Zn}_3\text{O}_7$. Blå linjer indikerer braggrefleksjoner fra ønsket fase, rosa sinkoksid urenhet og grønn $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$ urenhet.



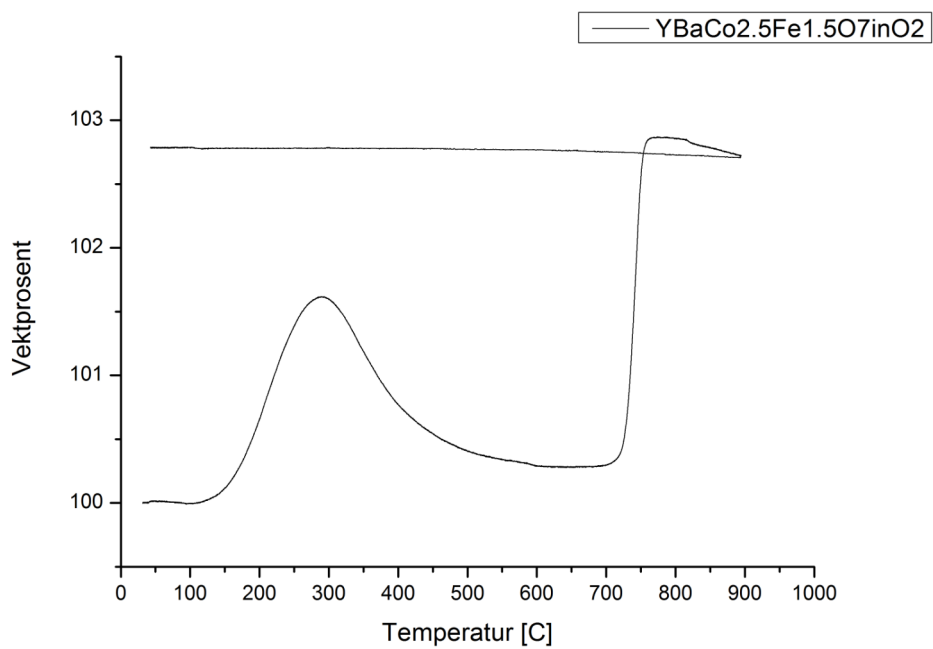
Figur A.7: Vektendring i prosent som funksjon av temperatur for $\text{YBaCo}_{3.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_7$ i O_2 .



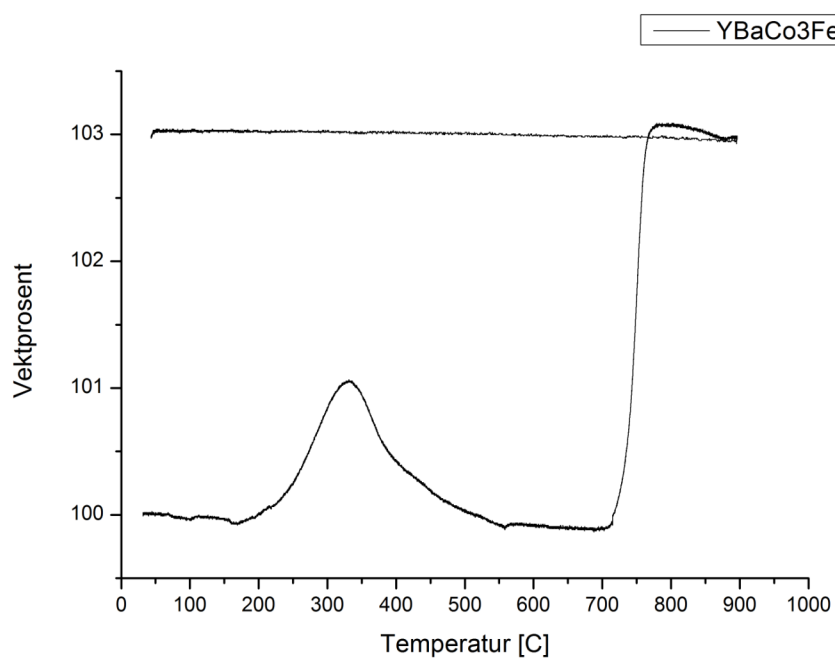
Figur A.8: Vektendring i prosent som funksjon av temperatur for $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_7$ i O_2 .



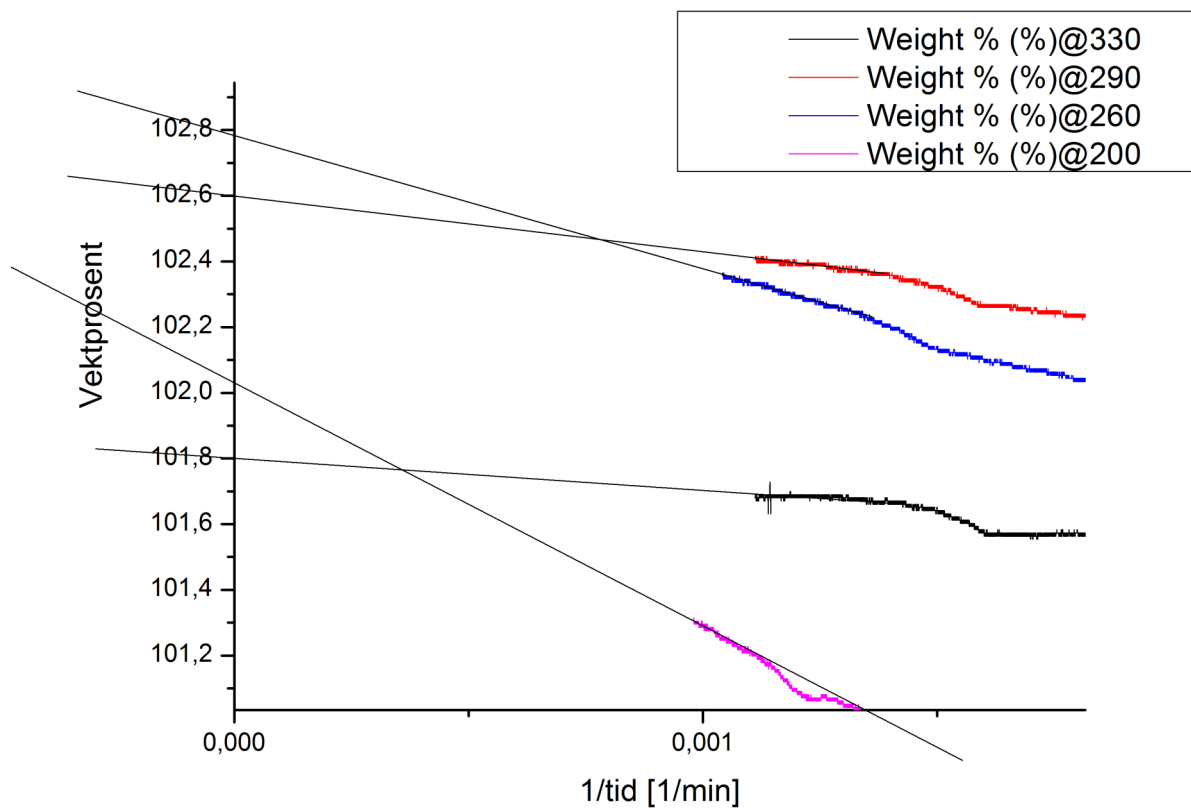
Figur A.9: Vektendring i prosent som funksjon av temperatur for $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ i O_2 .



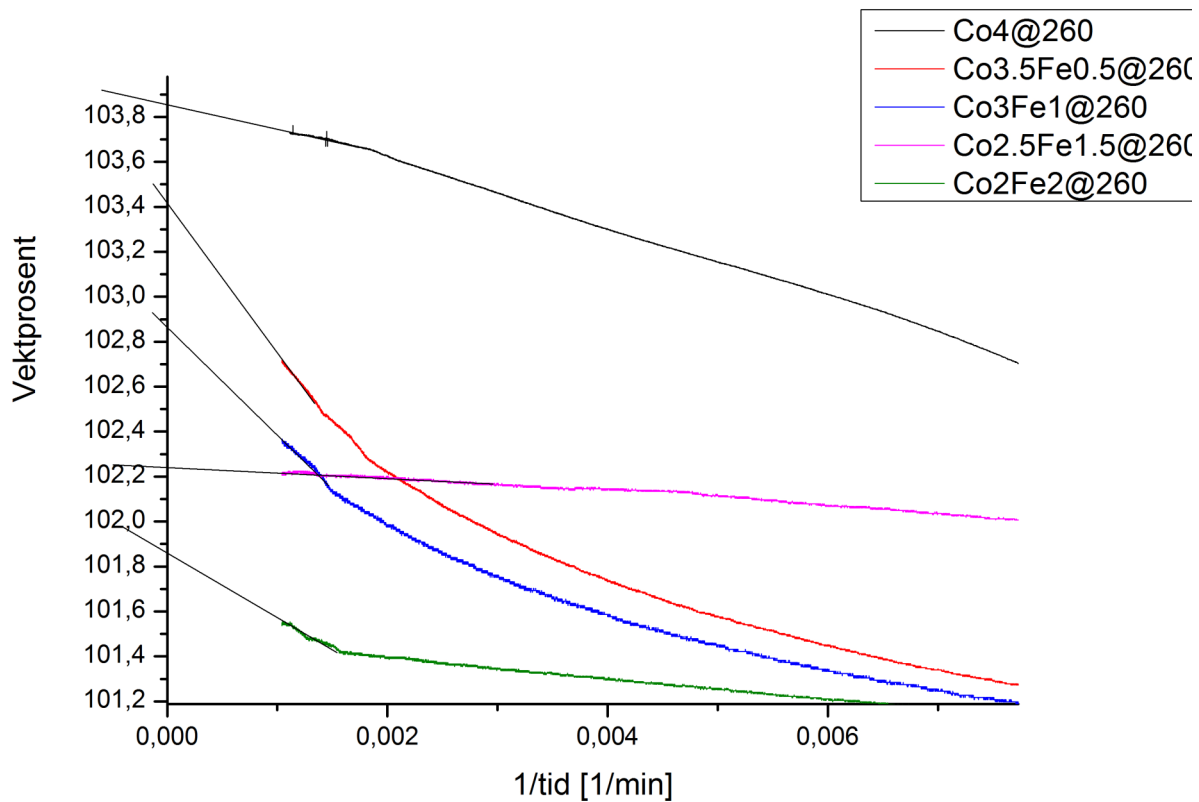
Figur A.10: Vektendring i prosent som funksjon av temperatur for $\text{YBaCo}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_7$ i O_2 .



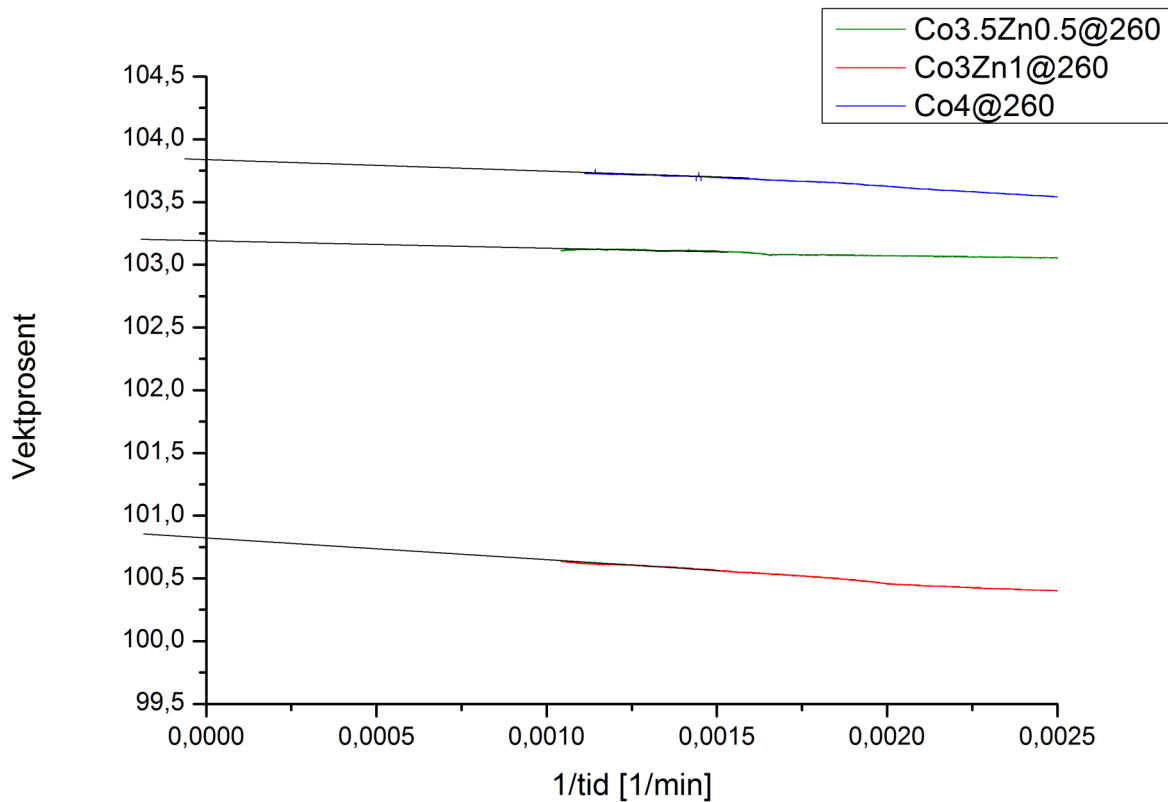
Figur A.11: Vektendring i prosent som funksjon av temperatur for $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ i O_2 .



Figur A.12: Oksygenlagringskapasitet som funksjon av $1/tid$ ekstrapolert til $1/tid=0$ for $\text{YBaCo}_3\text{Fe}_1\text{O}_7$ ved 330, 290, 260 og 200°C.



Figur A.13: Oksygenlagringskapasitet som funksjon av $1/tid$ ekstrapolert til $1/tid=0$ for $YBaCo_{4-x}Fe_xO_7$ der $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ og 2.0 ved $260^\circ C$.



Figur A.14: Oksygenlagringskapasitet som funksjon av $1/tid$ ekstrapolert til $1/tid=0$ for $YBaCo_{4-x}Zn_xO_7$ der $x=0.0, 0.5$ og 1.0 ved $260^\circ C$.